

**Page Denied**

Next 1 Page(s) In Document Denied

50X1-HUM

East Germany

Photostatic copies of three articles (1,2,3) from two issues of the periodical 50X1-HUM  
 Wissenschaftliche Zeitschrift der Friedrich-Schiller-Universität Jena/Thuringen,  
 1951/1952, Mathematics Natural-Science Series:

1. "Quantum theory of ferromagnetism," by G. Heber of Theoretical Physical Institute (director: Prof Dr. Buchwald), in issue No 1, pp 79-84.
2. "Inclusions of foreign bodies in ferromagnetic materials," by A. Hager of Research Institute for Magnetic Materials, in issue No 1, pp 85-87.
3. "Quantum theory of ferromagnetism," (A Continuation), by G. Heber (see 1), in issue No 3, pp 95-99.

Article 1, a highly theoretical mathematical discussion including that of approximation methods and application to the calculation for the case of two conduction electrons, represents the first step in an attempt to formulate the quantum theory of ferromagnetism in the Heitler-London manner of treatment hitherto satisfactory. It shows what influence the exchange action of 3d electrons with 3d neighbor and 4s conduction electrons has on the important terms for ferromagnetism in the case of low temperatures when an asymmetrical distribution of conduction electrons in both spin positions is taken into consideration. If the mutual exchange action of the 4s conduction electrons are disregarded, a modification results in Bloch's formula for the energy of spin waves which cannot be disregarded as negligible without further study.

Article 2 discusses in a theoretical nonmathematical manner the Bloch partition, Weiss domains, Kerston's model of the coercive force, charge distribution and magnetic surface charges of a foreign body on the partition, behavior of the stray field around a lobe cap (according to Louis Neel). It is stated that careful experimental studies on the transition through partitions in the presence of certain obstacles are still necessary for a clear understanding of the coercive force.

Article 3, the continuation of article 1, applies the extensions of the generalized quantum theory of ferromagnetism which appeared in the author's previous work (G. Heber, Wiss. Zschr. der Univ. Jena, Math.-Nat. Reihe, Jg 1, 1952, 79), namely article 1, to the case of the multi-dimensional crystal, and demonstrates the 50X1-HUM  
 naturalness of an asymmetric distribution of the conduction electrons in both spin directions.

50X1-HUM



CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY

50X1-HUM

This Document contains information affecting the National Defense of the United States, within the meaning of Title 18, Sections 793 and 794, of the U.S. Code, as amended. Its transmission or revelation of its contents to or receipt by an unauthorized person is prohibited by law. The reproduction of this form is prohibited.

# INFORMATION REPORT

CONFIDENTIAL CONTROL--U. S. OFFICIALS ONLY

50X1-HUM

~~SECRET~~

COUNTRY	East Germany	REPORT	
SUBJECT	Studies on Problems of Ferromagnetism	DATE DISTR.	17 June 1954
DATE OF INFO.		NO. OF PAGES	1
PLACE ACQUIRED		REQUIREMENT NO.	RD
		REFERENCES	

50X1-HUM

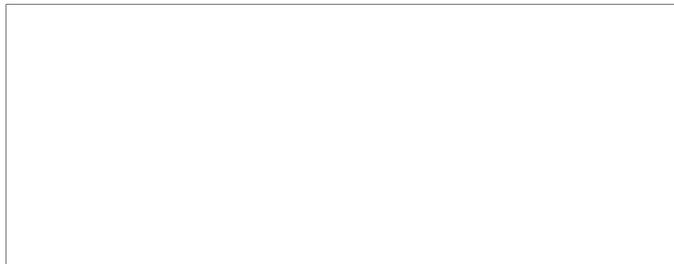
THE SOURCE EVALUATIONS IN THIS REPORT ARE DEFINITIVE.  
THE APPRAISAL OF CONTENT IS TENTATIVE.  
(FOR KEY SEE REVERSE)

studies on problems of ferromagnetism published in issues No. 1 and 2 of the Wissenschaftliche Zeitschrift der Friedrich Schiller Universitaet Jena. 50X1-HUM

Enclosure: 2 studies (15 pages)

TO: OSI

50X1-HUM



CONFIDENTIAL CONTROL--U. S. OFFICIALS ONLY

STATE	ARMY	NAVY	AIR	FBI	AEC	OCD	X		
-------	------	------	-----	-----	-----	-----	---	--	--

50X1-HUM

(Note: Washington Distribution Indicated By "X"; Field Distribution By "#") Form No. 51-61, January 1953

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE REIHE NR. 1

50X1-HUM

# WISSEN- SCHAFTLICHE ZEITSCHRIFT

DER  
FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT  
JENÄ / THÜRINGEN

ALS MANUSKRIFT GEDRUCKT

HEFT 1 JAHRGANG 1951/1952

50X1-HUM

UNIVERSITÄT JENA, JAHRGANG 1951, HEFT 1  
FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA

Aus dem Theoretisch-Physikalisches Institut, Komm. Leiter: Prof. Dr. Buchwald

# Zur Quantentheorie des Ferromagnetismus

Von  
G. HEBER

## 1. Einführung

Eine Begründung der Erscheinungen des Ferromagnetismus kann bekanntlich nur auf dem Boden der Quantentheorie gegeben werden. Wie Heisenberg<sup>1)</sup> erstmalig 1928 zeigte, führt die quantentheoretische Behandlung eines Kristalles, bestehend aus  $N$  Atomen mit je 1 „Valenz-Elektron“ außerhalb abgeschlossener Schalen, bei Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkungen der Valenzelektronen zu sogenannten „Austauschkraften“. Diese können unter Umständen einen Zustand energetisch zum günstigsten werden lassen, in welchem alle Spins der Valenzelektronen parallel stehen und so eine makroskopisch beobachtbare, resultierende Magnetisierung des Kristalles verursachen.

Die weitere Entwicklung der Quantentheorie des Ferromagnetismus ging so vor sich, daß man die Wechselwirkung der Valenzelektronen genauer (exakt kann man es noch nicht) zu erfassen suchte von zwei Standpunkten aus: 1. vom Standpunkt des Heitler-London'schen Modelles aus<sup>2)</sup> (an die einzelnen, weit voneinander entfernten Atome fest gebundene Elektronen als nulle Näherung). 2. Vom Standpunkt des Hund-Mullikenschen Modelles aus<sup>3)</sup> (Gas von freien Leitungselektronen ohne Wechselwirkung als nulle Näherung). Man weiß, daß die in der Natur verwirklichten Zustände zwischen diesen beiden extremen Modellen liegen. Für diese Zwischenzustände lassen sich aber leider die Rechnungen bisher nicht durchführen. Man versucht deshalb, etwas über die Eigenschaften dieser Zwischenzustände dadurch zu erfahren, daß man die Ergebnisse der beiden behandelbaren Grenzfälle miteinander vergleicht und eine Extrapolation wenigstens qualitativ vornimmt.

Wir wollen hier vom ersten Standpunkt ausgehen. Wie schon angedeutet, behandelt man den Kristall als Aggregat von  $N$  Atomen, welche je 1 Valenzelektron fest gebunden besitzen und studiert die Wechselwirkung der Valenzelektronen. Nun weiß man, daß die ferromagnetischen Metalle Fe, Co, Ni (von Legierungen und Verbindungen sehen wir in dieser Arbeit ab) nicht durch abgeschlossene Schalen und ein Valenzelektron charakterisiert werden können. Sie sind vielmehr dadurch ausgezeichnet, daß außer den Valenzelektronen in 4s-Zuständen energetisch sehr wenig unterschieden eine un-abgeschlossene 3d-Schale existiert. Z. B. ist der Zustand des freien, neutralen Ni-Atoms charakterisierbar durch...  $3d^8 4s^2$ . Man weiß, daß im Ni-Metall das 3d- und 4s-Band ein-ander überlappen, wobei das 3d-Band schmal, das 4s-Band aber breit ist. Die Verteilung der 10 Valenzelektronen des Ni auf 3d- und 4s-Band geht dann so vor sich, daß im energetisch günstigsten Zustand weder 4s- noch 3d-Band völlig gefüllt sind; es entsteht ein teilweise gefülltes 4s-Band, welches in der Hauptsache für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sein dürfte und ein teilweise gefülltes 3d-Band. Ähnliche Verhältnisse liegen sicher bei den anderen ferromagnetischen Metallen vor. Da man nun von allen anderen Metallen weiß, daß die Wechselwirkung von 4s-Elektronen allein keinen Ferromagnetismus erzeugen kann, schließt man gewöhnlich, die Wechselwirkung der 3d-Elektronen (bzw. der 3d-Lücken) sei es, die den Ferromagnetismus durch Parallelstellen der zugehörigen Spins verursache. Die Wechsel-

wirkung dieser 3d-Elektronen (bzw. -Lücken) wird dann genähert durch die Wechselwirkung der 1s-Valenzelektronen im Heitler-London'schen Modell ersetzt und so der Ferromagnetismus mit der ursprünglichen Heisenberg'schen<sup>1)</sup> oder der besseren Bloch'schen Theorie der Spinwellen<sup>2)</sup> erklärt.

In all diesen Theorien macht man die stillschweigende Annahme, daß die Wechselwirkung der 3d-Elektronen mit den 4s-Elektronen im Ferromagnetikum vernachlässigbar sein und keinen Einfluß auf die Spinstellung der 3d- bzw. 4s-Elektronen habe. Diese Annahme ist dann gerechtfertigt, wenn die 4s-Elektronen paarweise antiparallelen Spin tragen, wie schon anschaulich klar ist. Sie ist aber nicht gerechtfertigt, sobald die Verteilung der 4s-Elektronen nicht mehr symmetrisch ist dergestalt, daß ein resultierender Spin der 4s-Elektronen existiert. Dann hat nämlich die Wechselwirkung der ungepaarten 4s-Elektronen mit den 3d-Elektronen einen Einfluß auf die Lage der Energiezustände der 3d-Elektronen mit verschiedenem Gesamtspin und die Annahme „1 Valenzelektron pro Atom“ ist nicht ohne weiteres angebracht.

Zener hat kürzlich in einer Reihe von Arbeiten<sup>4)</sup> von einem phänomenologischen und weitgehend qualitativen Standpunkt aus die soeben entwickelten Überlegungen zum Ausgangspunkt einiger Abschätzungen gemacht. Er konnte (unter allerdings recht groben Annahmen) zeigen, daß neben dem von Heisenberg eingeführten Austauschintegrals zwischen 3d-Elektronen sehr wohl die Wechselwirkung zwischen 3d- und 4s-Elektronen eine entscheidende Rolle beim Zustandekommen des Ferromagnetismus spielen dürfte. Zener weist darauf hin, daß er in seinen Arbeiten keine strenge theoretische Begründung für seine Ansätze geben kann, sondern daß er sie gewissermaßen als empirische Prinzipien verstanden wissen will.

Ziel dieser Arbeit ist es, zu zeigen, daß tatsächlich bei gleichzeitiger quantentheoretischer Behandlung der Wechselwirkung von 3d- mit 3d- und 4s-Elektronen die Wechselwirkung 3d- 4s neben 3d- 3d nicht ohne weiteres vernachlässigt werden darf, falls die 4s-Elektronen einen resultierenden Spin zeigen. In einer späteren Arbeit sollen die Bedingungen und Möglichkeiten für eine unsymmetrische Verteilung der 4s-Elektronen bezüglich des Spins untersucht werden. Dafür wird wesentlich die Einbeziehung der Wechselwirkung der 4s-Elektronen untereinander sein, welche in dieser Arbeit noch vernachlässigt wird. Es ist anzunehmen, daß die Berücksichtigung dieser Umstände u. a. ein neues Licht werfen wird auf das Problem der Sättigungsmagnetisierung der Ferromagnetika, welches bisher im Rahmen eines Heitler-London'schen Modelles nicht befriedigend gelöst ist.

## II. Über die benutzte Näherungsmethode

Wir werden im folgenden nichts anderes tun, als die Bloch'sche Spinwellentheorie auf diesen allgemeineren Fall auszudehnen. Methodisch gehen wir also so vor: Die Schrödinger-Gleichung

$$(H - E) \Psi = 0 \quad (1)$$

STALS ONLY 3

liefert die Gesamtenergie erster Näherung E infolge der Wechselwirkung der Elektronen (und auch der der Elektronen mit den Atomrümpfen und der der Atomrümpfe untereinander), wenn H die gesamte Hamilton-Funktion des Kristalles und  $\Psi$  eine Linearkombination

$$\Psi = \sum_i \Psi_i \alpha_i \quad (2)$$

aller miteinander entarteter Eigenfunktionen des ungestörten Problems (Elektronen ohne Wechselwirkung) ist. Um eine möglichst gute Störungsenergie erster Ordnung zu erhalten, ist es nötig, daß die  $\Psi_i$  möglichst günstig gewählt werden, genauereres darüber siehe unten. Aus (1) gewinnt man formal sehr einfach die Energie E in erster Näherung, indem man in bekannter Weise mit allen  $\Psi_i$  ( $\Psi^* =$  konjugiert komplex zu  $\Psi$ ) aus (2) von links in (1) herinmultipliziert und über den gesamten Konfigurationsraum integriert. Man erhält auf diese Weise das Gleichungssystem:

$$-(E S_{ik}) \alpha_k = 0; H_{ik} = \int \Psi_i^* H \Psi_k d\tau; S_{ik} = \int \Psi_i^* \Psi_k d\tau \quad (3)$$

Das ist ein homogenes Gleichungssystem für die  $\alpha_k$ , dessen Lösbarkeitsbedingung, das Verschwinden der Koeffizienten-Determinante, in bekannter Weise die gesuchten Energieeigenwerte in erster Näherung liefert.

Bei den in unserem Problem auftretenden sehr hohen Entartungsgraden ist es für uns sehr wichtig, daß ein allgemeiner Satz besagt, daß die Elemente  $H_{ik}$ ,  $S_{ik}$  dann exakt verschwinden, wenn die Gesamtspinnmomente S oder die Gesamt-Bahndrehmomente L der Funktionen  $\Psi_i$ ,  $\Psi_k$  verschieden sind. Wir brauchen dann in (2) nur diejenigen Funktionen zusammenzufassen, für welche S und L gleich sind.

Nun zur Frage der möglichst günstigen Wahl der  $\Psi_i$ ! Auf jeden Fall werden wir alle  $\Psi_i$  sofort total antisymmetrisch, in Form einer Slater-Determinante ansetzen, das spart viele Rechnungen. Der Ansatz:

$$\Psi_i (1, 2, \dots, N) = \begin{vmatrix} \varphi_1 \zeta_+ (1) & \varphi_1 \zeta_+ (2) & \dots & \varphi_1 \zeta_+ (N) \\ \varphi_2 \zeta_- (1) & \varphi_2 \zeta_- (2) & \dots & \varphi_2 \zeta_- (N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N \zeta_+ (1) & \varphi_N \zeta_+ (2) & \dots & \varphi_N \zeta_+ (N) \end{vmatrix} \quad (4)$$

besagt dann, daß von den vorhandenen N Elektronen 1 Elektron in der räumlichen Eigenfunktion  $\varphi_1$  mit (+) Spin, 1 Elektron in der räumlichen Eigenfunktion  $\varphi_2$  mit (-) Spin, 1 Elektron in der räumlichen Eigenfunktion  $\varphi_3$  mit (-) Spin,

1 Elektron in der räumlichen Eigenfunktion  $\varphi_N$  mit (+) Spin, sich befinden.  $\eta_+$ ,  $\eta_-$  bedeuten also die zugehörigen Spinfunktionen; die Zahl n 1, 2, ... N im Argument der Funktionen vertreten Orts- und Spinvariable des ersten, zweiten, ..., Nten Elektrons. In der Blochschen Spinwellentheorie geht man vom Heitler-Londonschen Standpunkt aus, identifiziert also die N Funktionen  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$  mit Eigenfunktionen für gebundene Elektronen an den isoliert voneinander gedachten Atomen 1, 2, ..., N. Das hat zur Folge, daß nur Funktionen  $\varphi_j$  an benachbarten Atomen sich gegenseitig nennenswert überdecken und dann einigermaßen bedeutende Austauschintegrale liefern. Man darf erwarten, daß diese Ausgangsfunktionen für die 3d-Elektronen im Metall eine einigermaßen brauchbare erste Näherung liefern. Wenn wir aber außer den 3d- auch noch die 4s-Elektronen berücksichtigen wollen, dürfte es angemessen sein, für die 4s-Elektronen, die also in einem stark aufgespaltenen Band sitzen und als Leitfähigkeitselektronen fungieren, solche Funktionen einzuführen, welche der großen Beweglichkeit dieser „fast freien“ Elektronen Rechnung tragen. Deshalb führen wir für diese Elektronen Funktionen ein vom Typ

$$\varphi_n (1) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} (1) e^{i q \cdot R_{\alpha}} \quad (5)$$

Hier bedeuten  $\varphi_{\alpha}$  Atomfunktionen am iten Atom, aber zu höherer Energie als  $\varphi_1$  gehörig. Man erkennt, daß man in (5) die Eigenfunktionen vor sich hat, wie sie aus der Blochschen Näherung des Ein-Elektronenproblems im periodischen Potential von tiefen Energien her bekannt sind. Wir werden im Anhang zeigen, daß der Ersetz von (5) durch

$$\varphi_q (x) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i q \cdot x} \quad (5a)$$

(entsprechend völlig freien Elektronen) die Termstruktur im allgemeinen nicht wesentlich verändert. Das bedeutet, daß unsere im folgenden dargestellten Rechnungen weitgehend unabhängig von der speziellen Form der Eigenfunktionen der 4s-Elektronen sein dürften.

In der folgenden Berechnung der  $H_{ik}$  und  $S_{ik}$  wird noch ein Satz große Bedeutung haben, der z. B. bei Bethe-Sommerfeld\*) nachzulesen und leicht zu beweisen ist: Falls  $\Phi$  irgendein Operator ist, der in den Koordinaten der Elektronen symmetrisch ist und  $\Psi$  die völlig antisymmetrische Determinantenfunktion (4), so folgt:

$$\int \Psi^* \Phi \Psi d\tau \rightarrow N! \int \Psi^* \Phi \Phi d\tau; \Phi = \sum_i \varphi_i (i) \cdot S \quad (6)$$

wo S das zu  $\varphi_i (i)$  gehörige Produkt der Spinfunktionen ist;  $\Phi$  ist also nichts anderes als das Produkt der Diagonalelemente von  $\Psi$ , dessen „Spur“.

III. Durchführung der Rechnungen für 2 Leitungselektronen

Bevor wir die Behandlung des 2N-Elektronenproblems darstellen, wollen wir an einem einfacheren Beispiel unser Vorgehen demonstrieren. Hierzu wählen wir das Problem, in welchem zwei Leitungselektronen außer den N Atom-elektronen und den N Atomrümpfen vorhanden sind. (Da es sich um ein Rechenbeispiel handelt, brauchen wir nicht auf elektrische Neutralität im ganzen zu achten.)

Die Eigenfunktionen nullter Näherung haben jetzt sämtlich die Form:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \varphi_{q_1} \zeta (1) & \varphi_{q_1} \zeta (2) & \dots & \varphi_{q_1} \zeta (N+2) \\ \varphi_{q_2} \zeta (1) & \varphi_{q_2} \zeta (2) & \dots & \varphi_{q_2} \zeta (N+2) \\ \varphi_1 \zeta (1) & \varphi_1 \zeta (2) & \dots & \varphi_1 \zeta (N+2) \\ \varphi_2 \zeta (1) & \varphi_2 \zeta (2) & \dots & \varphi_2 \zeta (N+2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N \zeta (1) & \varphi_N \zeta (2) & \dots & \varphi_N \zeta (N+2) \end{vmatrix} \quad (7)$$

wo  $\varphi_{q_1}, \varphi_{q_2}$  Funktionen vom Typ (5) sind, während  $\varphi_1, \dots, \varphi_N$  die schon von Bloch seinerzeit benutzten Atomfunktionen darstellen sollen. Die Spinfunktionen  $\zeta$  habe ich mit keinem Index versehen; die verschiedenen  $\Psi$ , deren zugehörige Energien wir zu untersuchen haben werden, unterscheiden sich nur durch verschiedene Indices  $+$ ,  $-$  bei  $\zeta$ , also verschiedene Spinstellung der Elektronen in den verschiedenen Zuständen.

Bloch zeigte seinerzeit\*), daß die Zustände mit einem und mehreren ( ) Spins gegenüber dem Zustand mit 0 ( ) Spins der Atomelektronen energetisch in erster Näherung hoher liegen, wenn ein gewisses Austauschintegral (s. u.) positiv ist, daß sie umgekehrt tiefer liegen, wenn dasselbe Integral negativ ist. Ersichtlich hatte er damit eine notwendige (aber nicht hinreichende) Bedingung für Existenz oder Nichtexistenz von Ferrromagnetismus hergeleitet.

\*) Die Mitnahme des Faktors  $1/\sqrt{N}$  in allen Funktionen (5), (5a) bezweckt, das Integral  $\int \varphi_{\alpha}^* \varphi_{\alpha} (1) d\tau$  zu lassen; wüsste in dieser Arbeit gegebenen Formeln gilt (5, 5a) natürlich nur für die lineare Kette aus N Atomen; die Verallgemeinerung auf mehrdimensionale Kristalle dürfte keine Schwierigkeiten bieten und soll später erfolgen.

STALS ONLY

Wir werden ähnlich vorgehen können wie Bloch, nur haben wir es mit einer größeren Termannigfaltigkeit zu tun. So treten statt der einen Eigenfunktion  $\psi_0$  bei Bloch mit 0 ( ) Spins der Atomelektronen bei uns die vier Funktionen:

- $\psi_1$ : 0 Atomelektronen mit ( ) Spin, 0 Leitungselektronen mit ( ) Spin.
- $\psi_2$ : 0 Atomelektronen mit ( ) Spin, Leitungselektron in  $\varphi_{q1}$  mit ( ) Spin.
- $\psi_3$ : 0 Atomelektronen mit ( ) Spin, Leitungselektron in  $\varphi_{q2}$  mit ( ) Spin.
- $\psi_4$ : 0 Atomelektronen mit ( ) Spin, Leitungselektronen in  $\varphi_{q1}, \varphi_{q2}$  mit ( ) Spin.

Ganz analog gibt es jetzt statt jeder Funktion  $\psi_{n_1 n_2 \dots}$  bei Bloch, in welcher die Elektronen bei den Atomen  $n_1, n_2, \dots$  ( ) Spin haben, vier Funktionen, die sich durch den Spin der Leitungselektronen unterscheiden.

Die Berechnung der Elemente der Energiematrix (vgl. nach Zitat 5) gründen wir auf (6) mit der Hamilton-Funktion:

$$H = \sum_{\nu=1}^{N+2} \epsilon_{\nu} + \epsilon \left( \sum_{\substack{m, n=1 \\ m < n}}^N R_{mn} + \sum_{\substack{\mu, \nu=1 \\ \mu < \nu}}^{N+2} r_{\mu\nu} - \sum_{n=1}^N \sum_{\nu=1}^{N+2} r_{n\nu} \right) \quad (8)$$

Wir benutzen dabei die Beziehungen:

$$\left( \epsilon_{\nu} + E_q + \epsilon \sum_{i=1}^N r_{i\nu} \right) \varphi_q(\nu) = 0; \quad (9)$$

$$\left( \epsilon_{\nu} + E_s + \epsilon \sum_{i=1}^N r_{i\nu} \right) \varphi_i(\nu) = 0.$$

denen die Funktionen  $\varphi_q$  und  $\varphi_i$  streng bzw. genähert genügen sollen. Ein Überblick über die aus

$$\int \psi_{n_1 n_2}^{ij} H \psi_{n_1' n_2'}^{ij} d\tau \quad (10)$$

bei Entwicklung der Determinante  $\mathcal{D}$  entstehenden Glieder zeigt, daß nur die folgenden groß werden:

$$\left. \begin{aligned} (10) \rightarrow & \left( E_0 + \epsilon \sum_{\sigma} S_{n_1 n_2}^{ij} \cdot S_{n_1' n_2'}^{ij} \right. \\ & - \sum_{\substack{m, n=1 \\ m \neq n}}^N \sum_{\sigma} S_{m n} S_{n_1 n_2}^{ij} \cdot S_{n_1' n_2'}^{ij} \cdot A_{m n} - \\ & \left. - \sum_{m=1}^N \sum_{j=1}^2 \sum_{\sigma} q_{j m} S_{n_1 n_2}^{ij} \cdot S_{n_1' n_2'}^{ij} \cdot A_{q_j m} \right) \end{aligned} \right\} \quad (10a)$$

Hier ist:  $E_0 = N E_0 + E_{q1} + E_{q2}$  die gesamte ungestörte Energie der Elektronen.

$$C = \left\{ \frac{1}{2} \int_{i=1}^N \varphi_i^*(i) \varphi_i^*(i) \varphi_{q1} \varphi_{q2} (N+1) \varphi_{q1}^* \varphi_{q2}^* (N+2) \right. \\ \left. + \left\{ \sum_{\substack{m, n=1 \\ m < n}}^N R_{mn} + \sum_{\substack{\mu, \nu=1 \\ \mu < \nu}}^{N+2} r_{\mu\nu} - \sum_{n=1}^N \sum_{\nu=1}^{N+2} r_{n\nu} \right\} \right\} d\tau$$

die gesamte zusätzliche Coulomb-Energie.

$$A_{m n} = \left\{ \int \varphi_m^*(1) \varphi_n^*(2) \right. \\ \left. + \left\{ \frac{1}{R_{mn}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{n2}} + \frac{1}{r_{m1}} \right\} \right\} d\tau_{12}$$

ist das Austauschintegral zwischen den Atomfunktionen an den Atomen m und n, schließlich bedeutet

$A_{q_j m} = \left\{ \int \varphi_{q_j}^*(1) \varphi_m^*(2) \cdot \frac{1}{r_{12}} \cdot d\tau_{12} \right.$   
das Austauschintegral zwischen der Atomfunktion  $\varphi_m$  und der Kristallfunktion  $\varphi_{q_j}$ .  $S_{n_1 n_2}^{ij} \dots$  ist das in (6) eingeführte Produkt von Spinfunktionen,  $\sum_{n_1 n_2 \dots}^{ij} \dots$  bedeutet eine Funktion, in welcher die Spins der zu m, n gehörigen Funk-

tionen gegenüber  $S_{n_1 n_2}^{ij} \dots$  vertauscht sind.  $\sum_{\sigma}$  ist als Summe über alle Spinvariablen aufzufassen und wird unten weiter untersucht.

Zunächst ist klar, daß  $A_{m n}$  nur dann einen nennenswerten Beitrag zu den Summen liefern wird, wenn m und n benachbarte Atome sind. Wir nennen:  $A_{m, m+1} = A$ ; das Integral ist ersichtlich unabhängig von m.

Ferner sieht man, daß  $A_{q_j m}$  bei Verwendung von (5) unabhängig von  $q_j$  und m wird; wir wollen dies Integral  $A_0$  nennen. Aus (5) ersieht man, daß es den Faktor  $1/\sqrt{N}$  trägt; wir führen deshalb auch ein:  $J_0 = N A_0$ . Die Größe  $J_0$  ist dann unabhängig von N und n,  $V$  größer als  $A$ .

Die Auswertung der Spinsummen läßt sich in elementarer Weise durchführen und liefert folgendes: Die Größe  $\sum_{\sigma} S_{n_1 n_2}^{ij} \cdot S_{n_1' n_2'}^{ij}$  ist dann = 1, wenn die Zahlenreihen  $n_1 n_2 \dots n_1' n_2' \dots$  und  $i j, i' j'$  bis auf die Reihenfolge übereinstimmen, also in den Diagonalelementen  $H_{ii}$ , sonst stets = 0. Die Größe  $\sum_{\sigma} S_{n_1 n_2}^{ij} \cdot S_{n_1' n_2'}^{ij}$  ist a) in den Diagonalelementen = 1 überall dort, wo die Spinfunktionen von m und n die gleichen sind, also m und n gleichen Spin haben; sonst stets = 0; b) in den Nichtdiagonalelementen = 1 überall dort, wo die Spinfunktionen m und n verschieden sind, also m und n verschiedenen Spin haben; sonst stets = 0.

In ganz entsprechender Weise können wir die Berechnung der Elemente von  $S_{ik}$  aus (3) durchführen; in einer Näherung, die der Bloch'schen Näherung in der Spinwellentheorie durchaus entspricht, können wir alle Elemente von  $S_{ik}$  außer  $S_{ii}$  vernachlässigen, für letzteres erhält man mit (6) und (7):  $S_{ii} = (N+2)!$

Bevor wir die Gleichungen (3) für die uns interessierenden Energiestufen aufschreiben, wollen wir uns überlegen, welche Zustände wir zusammenfassen müssen, welche nicht. Da wir über die Bahndrehimpulse der Funktionen  $\varphi_i, \varphi_{q_j}$  nichts voraussetzen möchten, achten wir nur auf den Gesamtspin. Es zeigt sich dann, daß folgende Funktionen zusammengefaßt werden müssen:

1. Gesamtspin  $S = (N+2) \frac{h}{4\pi}$  alle Elektronen haben (+) Spin,  $\psi^{(+)}$  gehört als einzige Eigenfunktion hierzu.
2.  $S = N \cdot \frac{h}{4\pi}$ ; eines der Elektronen hat (-) Spin; dies kann entweder das Leitungselektron in  $\varphi_{q1}$  sein:  $\psi^1$ , oder das Leitungselektron in  $\varphi_{q2}$ :  $\psi^2$ , oder eines der Atomelektronen, z. B. das beim Atom n:  $\psi_n^3$ .
3.  $S = (N-2) \frac{h}{4\pi}$ ; zwei der Elektronen haben (-) Spin, es sind dies entweder beide Leitungselektronen:  $\psi^{2,2}$ , oder eines der Atomelektronen und eines der Leitungselektronen:  $\psi_n^1, \psi_n^2$  oder zwei der Atomelektronen:  $\psi_{n_1 n_2}^3$ .

Die Fortsetzung dieser Übersicht liegt auf der Hand; wir interessieren uns, wie oben angedeutet, bei der Frage nach den Bedingungen für Ferromagnetismus nur für die Zustände mit höchstem Gesamtspin, die wir eben zusammengestellt haben.

Gehen wir nun dazu über, die zugehörigen Energien erster Näherung nach (3) zu ermitteln!

1. Die zu  $\psi^0$  gehörige Energie  $E_0^0$  ist identisch mit dem Matrixelement  $H_{00}^0$ , also dem zum Zustand  $\psi^0$  gehörigen Diagonalelement; dieses ist nach (10a):<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>  $R_{mn}, r_{\mu\nu}, r_{n\nu}$  sind in üblicher Bezeichnungsweise die Abstände der Atomrümpfe bzw. Elektronen bzw. Atomrümpfe und Elektronen voneinander.

<sup>2)</sup> Der obere Index an  $\psi$  besagt: kein Leitungselektron hat (-) Spin; der untere: kein Atomelektron hat (-) Spin.

<sup>3)</sup> Allgemein bezeichnen wir die Elemente so:  $\int \psi_{n_1 n_2}^{ij} H \psi_{n_1' n_2'}^{ij} d\tau = (N+2)! \cdot H_{n_1 n_2}^{ij} \cdot S_{n_1' n_2'}^{ij}$

$$E_2 = H_{nn}^{22} = E^0 + C - 2N A_0 - (N-1) A \quad (11)$$

2. Zur Ermittlung der Energiezustände für  $S = N \frac{h}{4\pi}$  setzen wir an:  $\Psi = \sum_{n=1}^N \Psi_n^1 a_n^1 + \Psi_n^2 a_n^2 + \Psi_n^3 a_n^3$  u. erhalten das System:

$$\left. \begin{aligned} H_{nn}^{11} - E) a_n^1 - A (a_{n+1}^1 + a_{n-1}^1) - A_0 (a_n^1 + a_n^2) &= 0 \\ H_{nn}^{11} - E) a_n^1 - A_0 \sum_{n=1}^N a_n^2 = 0; (H_{nn}^{22} - E) a_n^2 - A_0 \sum_{n=1}^N a_n^3 &= 0 \end{aligned} \right\} (12)$$

Hier ist:  $H_{nn}^{11} = E^0 + C - 2(N-1)A_0 - (N-3)A$   
 $H_{nn}^{22} = E^0 + C - NA_0 - (N-1)A = H_{nn}^{33}$

Die Determinante des Systems (12) ist:

$$D = \begin{vmatrix} \epsilon + A & A & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & A_0 & A_0 \\ A & \epsilon & A & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & A_0 & A_0 \\ 0 & A & \epsilon & A & 0 & \dots & 0 & 0 & A_0 & A_0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & A & \epsilon + A & A_0 & A_0 \\ A_0 & A_0 & A_0 & \dots & A_0 & A_0 & \epsilon_1 & 0 \\ A_0 & A_0 & A_0 & \dots & A_0 & A_0 & 0 & \epsilon_2 \end{vmatrix}$$

wobei:  $\epsilon = E - (E^0 + C - 2(N-1)A_0 - (N-3)A)$   
 $\epsilon_1 = E - (E^0 + C - NA_0 - (N-1)A) = \epsilon_2$

Die Bedingung  $D = 0$  können wir auf eine bekannte Beziehung zurückführen, wenn wir beachten, daß  $A_0$  mit  $1/N$  geht (s. o.), also für große  $N$  beliebig klein wird. Dann können wir die in den Randlelementen von  $D$  stehenden  $A_0$  sämtlich durch 0 ersetzen; die in den  $\epsilon, \epsilon_1, \epsilon_2$  enthaltenen  $A_0$  aber wollen wir aus Gründen, die später ersichtlich werden, noch mitnehmen. Die Beziehung  $D = 0$  läßt sich dann auf 3 zurückführen:  $\epsilon_1 = 0$  oder  $\epsilon_2 = 0$  oder:

$$D_0 = \begin{vmatrix} \epsilon + A & A & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ A & \epsilon & A & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & A & \epsilon & A & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & A & \epsilon & A \\ 0 & 0 & \dots & 0 & A & \epsilon + A \end{vmatrix} = 0$$

Die ersten beiden Möglichkeiten entsprechen zwei zusammenfallenden Energiestufen:  $E_1 = E_2 = E^0 + C - NA_0 - (N-1)A$

Die Bedingung  $D_0 = 0$  ist z. B. aus der Blochschen Spinwellentheorie bekannt und hat für genügend großes  $N$  die genügend strengen Lösungen:  $\epsilon = \epsilon_k = -2A \cos k$

$$D. h.: E_k = E^0 + C - 2(N-1)A_0 - (N-3)A - 2A \cos k.$$

Man sieht, daß das Zerfallen der Determinante  $D$  darauf hinausläuft, die Gleichungen (12) durch Vernachlässigung der  $A_0$  in den Koeffizienten (nicht in den  $H_{nn}^{ij}$ ) in drei unabhängige Systeme zu zerlegen. Daraus ist ersichtlich, daß  $E_1$  zum Zustand  $\Psi_1^1$ ,  $E_2$  zum Zustand  $\Psi_2^2$  und  $E_k$  zu den bekannten Spinwellenzuständen  $\Psi_k^1$  gehören; wir notieren die Lösungen:

$$\left. \begin{aligned} E_n^1 = E_n^2 = E^0 + C - NA_0 - (N-1)A; \\ E_k^1 = E_k^2 = E^0 + C - 2(N-1)A_0 - (N-3)A - 2A \cos k. \end{aligned} \right\} (13)$$

3. Für  $S = (N-2) \frac{h}{4\pi}$  erhalten wir mit dem Ansatz:

$$\Psi = \Psi_n^1 a_n^1 + \sum_{n=1}^N (\Psi_n^2 a_n^2 + \Psi_n^3 a_n^3) + \sum_{n_1, n_2} \Psi_{n_1, n_2}^4 a_{n_1, n_2}^4$$

$$\left. \begin{aligned} (H_{nn}^{11} - E) a_n^1 - A (a_{n+1}^1 + a_{n-1}^1) - A_0 a_n^2 - A_0 \sum_{n_1, n_2} a_{n_1, n_2}^4 &= 0; \\ (H_{nn}^{22} - E) a_n^2 - A (a_{n+1}^2 + a_{n-1}^2) - A_0 a_n^3 - A_0 \sum_{n_1, n_2} a_{n_1, n_2}^4 &= 0; \\ (H_{nn}^{33} - E) a_n^3 - A_0 \sum_{n_1, n_2} (a_{n_1}^4 + a_{n_2}^4) &= 0; \\ (H_{n_1, n_2, n_1, n_2}^{44} - E) a_{n_1, n_2}^4 - A (a_{n_1, n_2+1}^4 + a_{n_1, n_2-1}^4 + a_{n_1+1, n_2}^4 + a_{n_1-1, n_2}^4) - A_0 (a_{n_1}^4 + a_{n_2}^4 + a_{n_1}^4 + a_{n_2}^4) &= 0. \end{aligned} \right\} (14)$$

Die Gleichungen (14) lösen wir diesmal sofort dadurch, daß wir die Kleinheit von  $A_0$  beachten und erhalten:

$$\left. \begin{aligned} E_k^1 = E_k^2 = E^0 + C - NA_0 - (N-3)A - 2A \cos k; \\ E_n^3 = E^0 + C - (N-1)A \end{aligned} \right\} (15)$$

Die letzte Gleichung des Systems (14) geht über in die Gleichung für zwei Spinwellen bei Vorhandensein von zwei Leitungselektronen mit (+) Spin. In derselben Näherung wie bei Bloch erhalten wir die zugehörige Energie:

$$E_{k_1, k_2}^4 = E^0 + C - 2(N-2)A_0 - (N-5)A - 2A (\cos k_1 + \cos k_2) \quad (15a)$$

In unseren späteren Überlegungen werden eine zentrale Rolle spielen Differenzen der Art:

$$\left. \begin{aligned} E_k^1 - E_n^3 = E_k^2 - E_n^3 = 2A(1 - \cos k); \\ E_k^1 - E_n^3 = 2A_0 + 2A(1 - \cos k); \\ E_{k_1, k_2}^4 - E_n^3 = 4A_0 + 2A(1 - \cos k_1) + 2A(1 - \cos k_2). \end{aligned} \right\} (16)$$

Sie gehen die Energien der „Spinwellen“ an, die den betreffenden Zuständen zuzuordnen sind. Weitere interessierende Differenzen lassen sich ganz entsprechend aufschreiben. Man erkennt folgendes allgemeine Bildungsgesetz: Die Energie einer Anzahl  $r$  von Spinwellen mit den Wellenzahlen  $k_1, \dots, k_r$  ist bei Vorhandensein zweier „gepaarter“ Leitungselektronen gegeben durch:  $2A \sum (1 - \cos k_v)$ , bei Vorhandensein zweier

Leitungselektronen mit (+) Spin durch:

$$\sum_{v=1}^r (2A_0 + 2A(1 - \cos k_v)).$$

bei Vorhandensein zweier Leitungselektronen mit (-) Spin durch:

$$\sum_{v=1}^r (-2A_0 + 2A(1 - \cos k_v)).$$

Natürlich ist hier der Beitrag von  $A_0$  gegenüber  $A$  noch zu vernachlässigen; aber sobald man  $xN$  ungepaarte Leitungselektronen hat, erscheint in obigen Summen an Stelle von  $2A_0$  die Größe  $xNA_0$  oder  $xJ_0$ ; dann kann es sein, daß  $xJ_0$  gegen  $A$  nicht vernachlässigt werden darf. Zum Beweis dieser Behauptung behandeln wir nun kurz den Fall von  $N$  Leitungselektronen.

#### IV. Durchführung der Rechnung für $N$ Leitungselektronen

Wir gehen ganz analog wie in III vor. Uns interessieren die Zustände der Umgebung von  $S = N \frac{h}{4\pi}$  besonders. Sie sind in einem idealisiertem Ferromagnetikum mit  $N$  3d- und  $N$  4s-Elektronen die energetisch tiefsten nach den bisherigen Vorstellungen der Theorie des Ferromagnetismus, wobei  $S = N \frac{h}{4\pi}$  im energetisch tiefsten Zustand realisiert gedacht wird durch  $N$  Atomelektronen mit (+) Spin,  $\frac{N}{2}$  (-) Spin- und  $\frac{N}{2}$  (+) Spin-Elektronen in Leitfähigkeitszuständen. Die Paarung der Leitungselektronen wird gewöhnlich erklärt mit dem Hinweis auf die Fermi-Verteilung, die Parallelstellung der Atomspins mit der gewöhnlichen, durch  $A$  charakterisierten Austausch-Wechselwirkung.

Nach Zeners Vorstellungen<sup>4)</sup> jedoch sind die tiefsten Zustände des Ferromagnetikums solche, in welchen ein gewisser Teil  $xN$  der Leitungselektronen ungepaart mit (+) Spins existiert, während die Atomelektronen die üblichen Spinwellenzustände einnehmen, deren Energie aber durch  $x, A_0$  und  $A$  bestimmt wird, nicht mehr durch  $A$  allein. Wie bereits in der Einführung dargelegt, wollen wir hier unter Voraussetzung der Unsymmetrie der Leitungselektronen-Verteilung die Tatsache beweisen, daß dann die Energie der Spinwellen eine andere ist als in der Blochschen Theorie.

<sup>4)</sup>  $A$  trägt den Faktor  $(N-3)$ , falls  $n = 2, 3, \dots, (N-1)$ , aber den Faktor  $(N-2)$  falls  $n = 1$  oder  $N$ , also ein „Randatom“ bezeichnet.

Nach den Erfahrungen, welche wir in III gesammelt haben, ist die Berechnung der zu diesen Zuständen gehörigen Energien ohne Schwierigkeiten durchführbar. Wissen wir doch, daß die zu gleichem Gesamtspin gehörigen Zustände mit verschiedenem Gesamtspin der Leitungselektronen sich praktisch nicht stören. In leicht verständlicher Bezeichnungsweise erhält man so die folgenden Energien:

$$\text{Zu: } \Psi_k^{(N-1) \uparrow} : E_k^{(N-1) \uparrow} = E_0 + C - \frac{N}{2} (1+x) A_0 - (N-1) A;$$

$$\text{Zu: } \Psi_k^{(N-1) \downarrow} : E_k^{(N-1) \downarrow} = E_0 + C - \frac{N}{2} (N-1)(1+x) A_0 - \frac{N}{2} (1-x) A_0 - (N-3) A - 2A(\cos k);$$

$$\text{Zu: } \Psi_{k_1 k_2}^{(N-2) \uparrow} : E_{k_1 k_2}^{(N-2) \uparrow} = E_0 + C - \frac{N}{2} (N-2)(1+x) A_0 - \frac{N}{2} (1-x) A_0 - (N-5) A - 2A(\cos k_1 + \cos k_2).$$

Die Differenzen errechnet man hieraus zu:

$$\left. \begin{aligned} E_k^{(N-1) \uparrow} - E_k^{(N-1) \downarrow} &= Nx A_0 + 2A(1 - \cos k) \\ E_{k_1 k_2}^{(N-2) \uparrow} - E_k^{(N-1) \downarrow} &= \sum_{\nu=1}^2 [Nx A_0 + 2A(1 - \cos k_\nu)] \end{aligned} \right\} (17)$$

(17) zeigt, daß tatsächlich die Energien der Spinwellen durch  $Nx A_0 = x J_0 \cdot A$  und  $k$  bestimmt werden, derart, daß bei genügend großem  $x J_0$  (relativ zu  $A$ ) die notwendige Bedingung für das Auftreten des Ferromagnetismus  $A > 0$  der Heisenbergschen und Blochschen Theorie (und ihrer Verbesserungen) durch  $J_0 > 0$  ersetzt werden könnte.

V. Schlußbetrachtungen, Ausblick

Wir möchten die Formeln (17) noch nicht zur Berechnung der Eigenschaften ferromagnetischer Körper verwenden, sie auch noch nicht mit den Zenerschen Ansätzen<sup>4)</sup> vergleichen, da ihnen noch verschiedene Mängel anhaften. Leicht zu bewerkstelligen wäre der Übergang vom 1- auf den 3-dimensionalen Kristall; schwieriger jedoch dürfte die strengere Begründung der unsymmetrischen, durch  $x$  gekennzeichneten Verteilung der Leitungselektronen auf die beiden Spinstellungen sein. Die Beseitigung dieser beiden Mängel behalten wir einer folgenden Arbeit vor, wollen hier lediglich ganz ähnlich wie Zener in einer phänomenologischen Weise zeigen, daß die Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen  $4s$  und  $3d$  tatsächlich zu einer unsymmetrischen Verteilung der  $4s$ -Elektronen führt. Hierzu betrachten wir

zunächst  $E_k^{(N-1) \uparrow}$  wie oben berechnet;

$$E_k^{(N-1) \uparrow} = E_0 + C - \frac{N}{2} (1+x) A_0 - (N-1) A. \quad (18)$$

Man sieht, daß nach (18) bei  $A_0 \neq 0$  die tiefste Energie dem Zustand zuzuschreiben ist, in welchem  $x = +1$ , also alle Leitungselektronen genau wie die Atomelektronen (+) Spin besitzen. Dies Resultat ist aber nur dem Umstand zuzuschreiben, daß wir die ungestörte Energie  $E_0$  als unabhängig von  $x$  angenommen haben. In Wirklichkeit wird nämlich wegen des Pauli-Prinzips die Energie des Schwarmes freier Elektronen ein Minimum haben bei  $x = 0$ , wenn dieser Schwarm wirklich frei, d. h. ohne jede Wechselwirkung angenommen wird. Wir werden in einer gewissen Näherung, in der Nähe von  $x = 0$  diesen Effekt berücksichtigen können, indem wir statt des konstanten  $E_0$ , wie oben die Funktion  $E_0 = \text{const.} + \delta x^2$  einführen. Hiermit liegt das Minimum von (18) nicht mehr bei  $x = +1$ , sondern bei  $x = \frac{N}{4\delta} A_0$ . Man beachte, daß für die verschiedenen Spinwellenzustände das minimale  $x$  im allgemeinen verschieden ist!

Doch genug hiervon! Wir hoffen, daß wir in einer folgenden Arbeit durch konsequente Einführung der Wechselwirkung der Leitungselektronen untereinander die obigen Überlegungen befriedigender gestalten können. Es ist zu hoffen, wie bereits in der Einführung erwähnt, daß wir dann der Frage nach der Sättigungsmagnetisierung nicht nur der ferromagnetischen Metalle, sondern viellecht auch der ferromagnetischen, metallischen Legierungen näher treten können.

Jetzt schon kann man qualitativ sagen, daß im allgemeinen die Aussagen der Blochschen Spinwellentheorie eine gewisse Modifikation erleiden werden<sup>5)</sup>. Wie dies quantitativ ausfallen wird, läßt sich freilich noch nicht sagen, zumal wir über die Größe der Austauschintegrale quantitativ noch immer nichts wissen. — Alle Überlegungen, welche auf der bekannten Form  $E = E_0 - \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j$  der Austauschenergie basieren, dürften jedoch durch unsere Überlegungen nur insofern berührt werden, als die Integrale  $J_{ij}$  jetzt nicht mehr Austauschintegrale zwischen Atomfunktionen allein, sondern Kombinationen verschiedener Austauschintegrale und eventuell anderer Größen sein werden.

VI. Anhang

Hier soll gezeigt werden, daß der Übergang von (5) zu (5a) die obige Termstruktur (17) nicht wesentlich verändert. Dies wird der Fall sein, wenn die Integrale  $A_{q,m}$  in (10a) durch diesen Übergang weiterhin von  $q$  und  $m$  zumindest sehr wenig abhängen und höchstens insgesamt ihre numerische Größe ändern. Das ist in der Tat der Fall. Betrachten wir die Größe:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi} \cdot A_{q,m} &= \int \varphi_q^* \varphi_m(1) \varphi_m^* \varphi_q(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_{12} \\ &- \int \varphi_m(1) \varphi_m^*(2) \frac{1}{r_{12}} e^{iq(2-1)} d\tau_{12} \end{aligned}$$

so sehen wir, daß der Hauptbeitrag zu  $A_{q,m}$  aus der Gegend  $1-2 \approx 0$  herrührt. Andererseits darf  $q$  nur die Werte  $q = \frac{2\pi}{N} Q$ ;  $Q = 1, 2, \dots, N$  annehmen; die uns interessierenden Elektronen liegen wahrscheinlich bei  $q \approx \frac{\pi}{N}$ . Das bedeutet, daß in der Gegend, in welcher der übrige Integrand allein groß ist, der Faktor  $e^{iq(2-1)}$  nur wenig veränderlich sein wird und genähert  $= 1$  gesetzt werden darf. Das verbleibende Integral ist dann ersichtlich unabhängig von  $q$  und  $m$ , man erwartet, daß es etwas kleiner als das mit (5) gebildete Integral sein wird.

Zusammenfassung:

Wir legen den ersten Schritt eines Versuches vor, die Quantentheorie des Ferromagnetismus in der Heitler-Londonischen Betrachtungsweise befriedigender als bisher zu gestalten. Es wird gezeigt, welchen Einfluß auf die für den Ferromagnetismus bei tiefen Temperaturen wichtigen Term-lagen die Wechselwirkung von  $3d$ -Elektronen mit  $3d$ -Nachbarn und  $4s$ -Leitungselektronen hat, wenn eine unsymmetrische Verteilung der Leitungselektronen auf die beiden Spinstellungen in Betracht gezogen wird. Es ergibt sich bei Vernachlässigung der gegenseitigen Wechselwirkung der  $4s$ -Leitungselektronen eine Modifikation der Blochschen Formeln für die Energien der Spinwellen, die nicht ohne weiteres als vernachlässigbar bezeichnet werden kann.

<sup>5)</sup> Z. B. sieht man nach kurzer Rechnung, daß mit (17) statt der Blochschen Formeln die lineare Atomkette unter Umständen bei  $T = 0$  eine endliche Sättigungsmagnetisierung zeigen kann, also ferromagnetisch wäre.

*Zusammenstellung der wichtigsten Literatur:*

1. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Physik, 49, 619 (1928).
2. F. Bloch, Zeitschr. f. Physik, 61, 206 (1930).
3. F. Bloch, Zeitschr. f. Physik, 57, 545 (1929).  
E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. A 165, 372 (1938). A 169,  
339 (1939).
4. C. Zener, Phys. Rev. 81, 440; 82, 403; 83, 298 (1951),  
vgl. auch: I. Isenberg, Phys. Rev. 83, 637 (1951).
5. Sommerfeld, Bethe, Hdb. d. Physik, 2. Aufl., Bd. 24/2,  
S. 599.
6. Zusammenfassende Übersicht mit weiteren Literatur-  
hinweisen: J. H. van Vleck, Rev. Mod. Phys., 17, 27,  
(1945).

Aus dem Theoretisch-Physikalischem Institut, Komm. Leiter: Prof. Dr. Buchwald

# Zur Quantentheorie des Ferromagnetismus

(Fortsetzung)

Von

GERHARD HEHER

## I. Einführung

Diese Arbeit ist als direkte Fortsetzung der ersten Veröffentlichung des Verfassers zu diesem Gegenstand<sup>1)</sup> geschrieben. Wie dort, handelt es sich auch hier darum, die Zener'schen Gedanken<sup>2)</sup> über den Ursprung des Ferromagnetismus quantentheoretisch zu fundieren. D. h. es soll gezeigt werden, daß tatsächlich die Wechselwirkung der 4s- mit den 3d-Elektronen eine solche Erscheinung wie Ferromagnetismus zur Folge haben kann. Dabei haben wir als Ziel vor Augen, einige charakteristische Eigenschaften des durch 4s-3d-Kopplung erzeugten Ferromagnetismus zusammen mit den bekannten entsprechenden Eigenschaften des aus 3d-3d-Wechselwirkung entstehenden Ferromagnetismus herzuleiten und an der Erfahrung zu prüfen, welche dieser Eigenschaften in der Natur verwirklicht sind. Tatsächlich wird sich zeigen, daß charakteristische Unterschiede in diesen Eigenschaften zu erwarten sind, welche uns gestatten, ein gewisses Argument gegen die Annahme beizubringen, daß die 4s-3d-Wechselwirkung in der Hauptsache den Ferromagnetismus in Fe, Co, Ni verursache.

In dieser Arbeit werden wir uns noch auf dasselbe Modell des Ferromagnetismus wie in<sup>1)</sup> beschränken. D. h. wir studieren die energetische Lage gewisser stationärer Zustände von 2N Elektronen und N (unendlich schweren) Atomrümpfen in erster störungstheoretischer Näherung. N dieser Elektronen werden als 4s-Elektronen in Bloch'schen oder Brillouin'schen Funktionen eingeführt, die restlichen N Elektronen aber als 3d-Elektronen durch atomare s-Funktionen angenähert. Wis werden in dieser Arbeit die Überlegungen auf den 3-dim. Fall ausdehnen und besonders den Einfluß der Wechselwirkung der 4s-Elektronen untereinander studieren. Aus den erhaltenen Energie-stufen werden wir qualitative Folgerungen auf den Verlauf der spontanen Magnetisierung M(T) in Abhängigkeit von der Temperatur T ziehen.

Eine quantitative Auswertung des gewonnenen Energiespektrums der Metallelektronen zur Berechnung von M(T) bei tiefen Temperaturen soll deshalb noch nicht durchgeführt werden, weil man vermuten könnte, daß dieses Spektrum zu sehr an das spezielle, in der Natur natürlich nicht verwirklichte Modell der Valenzelektronen gebunden ist. Die Befreiung von diesem speziellen Modell wird in einer folgenden Veröffentlichung dargelegt werden.

## II. Mehrdimensionale Fassung

In der zitierten Arbeit<sup>1)</sup> hatten wir gezeigt, daß die Energie  $\epsilon_k$  einer Spinwelle der Wellenzahl k in

der linearen Atomkette bei Vorhandensein von Nx 4s-Elektronen mit ungepaarten Spins bestimmt ist durch:

$$\epsilon_k = Nx A_0 + 2 A (1 - \cos k) \quad (1)$$

Hier ist  $A_0$  das mittlere Austauschintegral der ungepaarten 4s-Funktionen mit einer 3d-Funktion, A das Austauschintegral zwischen zwei benachbarten 3d-Funktionen. Über eine vernünftige Bestimmung von x wird im nächsten Kapitel gesprochen werden.  $\epsilon_k$  ist also die Differenz der Energien der Zustände, in welchen 1 und 0 Spinwellen der 3d-Elektronen existieren. Dabei ist zusätzlich angenommen, daß x in den beiden fraglichen Zuständen den gleichen Wert hat.

Es bietet keinerlei Schwierigkeiten, zu übersehen, daß dieselbe Energiedifferenz im Falle komplizierterer Kristalle von der Form:

$$\epsilon_{\mathfrak{R}} = Nx A_0 + 2 A \left( \frac{z}{2} - f(\mathfrak{R}) \right) \quad (1a)$$

wird, wobei z die Zahl der nächsten Nachbarn eines Gitteratoms ist und  $f(\mathfrak{R})$  diejenige Funktion der Wellenzahl bedeutet, welche die Symmetrie des reziproken Gitters in der einfachsten Weise zum Ausdruck bringt. Die meist gebrauchten diesbezüglichen Beispiele sind:

- a) lineare Kette:  $f(\mathfrak{R}) = \cos k_x$ ;  $z = 2$ ,
- β) quadratisches Flächengitter:  $f(\mathfrak{R}) = \cos k_x + \cos k_y$ ;  $z = 4$ ,
- γ) einfach-kubisches Gitter:  $f(\mathfrak{R}) = \cos k_x + \cos k_y + \cos k_z$ ;  $z = 6$ ,
- δ) kubisch-flächenzentriertes Gitter:  $f(\mathfrak{R}) = 2(\cos \frac{1}{2} k_x \cos \frac{1}{2} k_y + \cos \frac{1}{2} k_x \cos \frac{1}{2} k_z + \cos \frac{1}{2} k_y \cos \frac{1}{2} k_z)$ ;  $z = 12$ ,
- ε) kubisch-raumzentriertes Gitter:  $f(\mathfrak{R}) = 4 \cos \frac{1}{2} k_x \cos \frac{1}{2} k_y \cos \frac{1}{2} k_z$ ;  $z = 8$ .

$k_x, k_y, k_z$  sind die Komponenten des Wellenzahlvektors  $\mathfrak{R}$  in rechtwinkligen Koordinaten, gemessen in der Einheit des reziproken Gitters. Bei der Herleitung von (1a) ist angenommen worden, daß nur die Austauschintegrale zwischen nächstbenachbarten 3d-Elektronen nennenswerten Betrag haben, alle anderen aber vernachlässigt werden können. Diese Vernachlässigung läßt sich jedoch leicht beseitigen, wie schon Bloch<sup>3)</sup> gezeigt hat. Hierauf soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

## III. Einfluß der 4s-4s-Wechselwirkung

Für eine kleine Anzahl r ( $\frac{r}{N}$ ) von Spinwellen erhalten wir die Gesamtenergie  $E_r$  des Kristalles in dem betreffenden Zustand in guter Näherung einfach

durch Addition der entsprechenden Spinwellenenergien (1a) zur Energie des Grundzustandes ( $r = 0$ ). Man findet so:

$$\begin{aligned}
 E_r &= E_{s_1} \dots s_n = \\
 &= \text{const.} - \frac{N}{2}(1+x)(N-r)A_0 - \frac{N}{2}(1-x)rA_0 - \\
 &\quad - (N-1-2 \cdot r)A - 2A \sum_{s=1}^r f(s_r) = \\
 &= E_0 + \sum_{s=1}^r \epsilon s_r
 \end{aligned} \quad (2)$$

In der letzten Schreibweise ist wieder vorausgesetzt, daß  $x$  sich bei den verschiedenen  $r$  praktisch nicht unterscheidet.

Wir müssen uns nun befassen mit der Festlegung des zunächst noch unbestimmt gebliebenen Parameters  $x$ ; den hierzu einzuschlagenden Weg haben wir bereits in <sup>1)</sup> angedeutet. Man vergegenwärtige sich, daß die 4s-Elektronen bei den in Frage kommenden tiefen Temperaturen ein extrem stark entartetes Gas darstellen, also praktisch nur die tiefsten Energiezustände bzw. den tiefsten Zustand des Gesamtsystems besetzen werden. Wir werden also das in der Natur verwirklichte  $x$  finden, wenn wir das Minimum von (2) bezüglich  $x$  aufsuchen. Dabei ist allerdings zu beachten, daß wir in (2) noch kein Glied eingeführt haben, welches der Wechselwirkung der 4s-Elektronen mit den Atomrümpfen und der 4s-Elektronen untereinander entspringt und von  $x$  abhängt. Wie bereits in (1) kurz angedeutet, sorgt ein solches Glied dafür, daß nicht  $x = +1$ , sondern ein anderes, physikalisch plausibleres  $x$  das Minimum von (2) liefert. In <sup>1)</sup> hatten wir das in Rede stehende Glied einfach in der Form  $\gamma x^2$  eingeführt. Dies läßt sich von einem allgemeineren Standpunkt aus begründen: Der von der Wechselwirkung der 4s-Elektronen herrührende Anteil  $E_x$  der Gesamtenergie muß sich um  $x = 0$  in eine Potenzreihe entwickeln lassen:  $E_x = \text{const.} + ax + \gamma x^2 + \dots$ . Damit im Falle der Alkalimetalle z. B.  $x = 0$  der tiefste Zustand des s-Bandes wird, müssen  $a = 0$ ,  $\gamma > 0$  sein.  $\gamma$  erscheint also hier als phänomenologischer Parameter, welcher bei kleinen  $x$  die Lage der Energierme eines Elektronengases mit verschiedenem Gesamtspin bestimmt. Wir haben demnach in (2) an die Stelle von const. bzw.  $E_0$  zu schreiben:

$$\text{const.} + \gamma x^2 \text{ bzw. } E_0 + \gamma x^2.$$

Das optimale  $x$  ist nun ersichtlich gegeben durch:

$$x = \frac{N A_0}{2\gamma} \left( \frac{N}{2} - r \right), \quad (3)$$

solange wir uns auf kleine  $x$  beschränken.

Man sieht: Für  $r \ll \frac{N}{2}$  ist  $x$  praktisch unabhängig von  $r$ ; für größere  $r$  nimmt es ab bis zu  $x = 0$  für  $r = \frac{N}{2}$ .  $r = \frac{N}{2}$  entspricht gerade dem Zustand mit verschwindender spontaner Magnetisierung, einem Zustand also, in welchem unsere Voraussetzung (Superposition der Spinwellenenergien) längst nicht mehr gültig sein kann. Trotzdem sollte man annehmen, daß für den völlig entmagnetisierten Zustand des 3d-Bandes auch das 4s-Band keine resultierende Magnetisierung im günstigsten Zustand zeigen sollte, also  $x = 0$  in diesem Grenzfall sehr wohl ein reales Ergebnis darstellt.

Man sieht, daß die Größe von  $x$  u. a. auch durch  $y$  bestimmt wird, bzw. durch die spezielle Form von  $E_{4s}(x)$ . Es dürfte deshalb angebracht sein, sich mit diesem Energieanteil etwas genauer als bisher zu befassen. Wir wollen uns dabei auch weiterhin auf kleine  $x$  beschränken. Es läßt sich jetzt plausibel machen, daß in erster störungstheoretischer Näherung und für kleine  $x$  die Größe  $E_{4s}(x)$  tatsächlich die Form

$$E_{4s}(x) = E_{4s}(0) + \gamma x^2 \quad (4)$$

annimmt; in einigen Grenzfällen können wir dies nämlich streng zeigen.

Wir haben also zu bestimmen die Differenz  $E_{4s}(x) - E_{4s}(0)$ . Diese Größe ist in nullter Näherung einfach verursacht durch die Umlagerung von  $\frac{N}{2}$  Elektronen im 4s-Band, welche wegen des Pauliprinzipes beim Umklappen der zugehörigen Spinnotwendig ist. Dieser Beitrag heiße  $\Delta T$ . Ist  $W(t)$  die zur Elektronenwellenzahl  $t$  gehörige Energie in dieser

Näherung, so bilden wir  $T(y) = \int_0^{t_y} W(t) d\varrho$ , die Gesamtenergie  $T$  von  $y$ -Elektronen, welche den  $t$ -Raum bis  $t_y$  erfüllen.  $t_y$  ist bestimmt durch  $\int_0^{t_y} d\varrho = y$ .

Zur exakten Auswertung dieser Integrale muß man sich zunächst die analytische Form von  $W(t)$  für die einzelnen Kristallstrukturen verschaffen, dann die Form der Flächen gleicher Energie im  $t$ -Raum für die verschiedenen  $y$  ermitteln und die Integrale immer bis an solche Flächen erstrecken. Das ist natürlich schon bei den einfachsten Gittern eine sehr komplizierte Aufgabe, der wir uns nur bei der linearen Kette unterzogen haben, und auch dort haben wir nur den speziellen Fall  $W(t) = \text{const.} + B \cdot \cos t$  behandelt. Für kleine  $x$  ergab sich die erwartete Bestätigung von (4) mit  $\gamma = B \cdot \frac{\pi}{2}$ . Wir sind der Meinung, daß diese komplizierten Überlegungen sich nicht recht lohnen würden, daß man sich vielmehr mit dem kugelsymmetrischen Fall begnügen sollte, in welchem also

$$W(t) = t^2. \quad (5)$$

Dabei erweist es sich als besonders günstig, daß wir die Kugelsymmetrie von  $W(t)$  nur in der Umgebung der Besetzungsgrenze wirklich benutzen müssen, nicht etwa im ganzen Bande. Man darf wohl hoffen, daß die 4s-Elektronen im realen Ferromagnetikum diese Bedingung in guter Näherung erfüllen. Die Rechnung verläuft dann so: Ist  $t_y = k_y$  die zur Besetzungsgrenze bei Vorhandensein von  $y$  Elektronen einer

Spinsorte gehörige Wellenzahl, also:  $y = \int_0^{t_y} d\varrho$

Gelte (5) in der Umgebung von  $t_y$ , von einem gewissen  $t = k$  ab, so bilden wir

$$T(y) = T_k + \int_k^{t_y} t^2 d\varrho, \quad y = y_k + \int_k^{t_y} d\varrho \text{ also}$$

$$T(y) = T(y_k) + \int_{y_k}^y t^2 dt = \frac{1}{3} t^3 \Big|_{t_k}^{t_y} + k^2 \left( \frac{2}{3} t_y^3 - \frac{2}{3} t_k^3 \right)$$

Uns interessiert

$$\Delta T(x) = T\left(\frac{N}{2}(1+x)\right) + T\left(\frac{N}{2}(1-x)\right) - 2T\left(\frac{N}{2}\right)$$

) d. h. Energie-Dichte im  $s$ -Raum für eine Spinsorte.

$$\Delta T(x) = \frac{1}{2} \int_0^x \int_0^x \left( \frac{1}{r_{12}} \right)^{1/2} [(a+x)^{-1/2} + (a-x)^{-1/2} - 2a^{-1/2}] \cdot \frac{1}{2} \int_0^x \int_0^x \left( \frac{1}{r_{12}} \right)^{1/2} \cdot a^{-1/2} x^2 + \dots \quad (6)$$

Bei der obigen Annahme über die Form von  $W(x)$  folgt also, daß  $\Delta T$  tatsächlich für kleine  $x$  mit  $x^2$  geht.

Bei Einbeziehung der Wechselwirkung der Elektronen untereinander treten in erster störungstheoretischer Näherung die Coulomb- und die Austauschenergien auf. Mit den höheren Näherungen wollen wir uns nicht befassen; den Einfluß der Korrelation auf (1) lassen wir also außer Betracht. — Wenden wir uns zunächst der Coulombenergie zu. Bekanntlich läßt sich diese darstellen als Summe der Coulombwechselwirkungsintegrale aller Paare von Elektronen. Beim Übergang von  $x=0$  zu  $x \neq 0$  ändert sich also die Anzahl der Summenglieder nicht, es ändern sich lediglich einige der Integrale deshalb, weil einige Elektronen von Zuständen dicht unterhalb der bei  $x=0$  vorhandenen Besetzungsgrenze des 4s-Bandes in Zustände dicht über diese Grenze befördert wurden. Da es sich um wenige Elektronen handeln soll ( $x$  klein), haben sich die Eigenfunktionen nur sehr wenig geändert; die Differenz der betreffenden Integrale wird man vernachlässigen dürfen.

Nicht vernachlässigen dürfen wir den Beitrag der Austauschenergie zu  $E_{4s}(x) - E_{4s}(0)$ ; wir nennen ihn  $\Delta A$ . Die Austauschenergie kann nämlich aufgeföhrt werden als Summe über alle Austauschintegrale zwischen Elektronen gleicher Spinrichtung. Deshalb ist die Zahl der Summenglieder hier bei  $x=0$  und  $x \neq 0$  verschieden, die Differenz dieser Zahl sei  $\Delta z$ . Ist  $\bar{A}$  ein mittleres Austauschintegral zwischen allen Paaren der durch Umbesetzung betroffenen Zone des 4s-Bandes, so wird man schreiben können:

$$\Delta A \approx -\Delta z \bar{A}$$

Da sich aus  $y$  Individuen  $\frac{1}{2} y(y-1)$  Paare bilden lassen, ist  $\Delta z$  einfach:  $\Delta z = \frac{N}{2} x^2$ , also:

$$\Delta A = -\frac{N}{2} \bar{A} x^2 \quad (7)$$

Dieselbe Formel läßt sich natürlich auch auf eine etwas formalere Art und Weise herleiten, indem man bildet:

$$\Delta A = -\frac{1}{2} \left[ \int_0^{t+x} \int_0^{t-x} + \int_0^{t-x} \int_0^{t+x} - 2 \int_0^t \int_0^t \right] A_{pq} d\varphi_p d\varphi_q$$

Hier ist  $A_{pq}$  das zu denjenigen beiden Einelektronenfunktionen vom Hund-Mullikenschen Typ gehörige Austauschintegral, welche durch die Wellenzahlen  $p$  und  $q$  charakterisiert sind.  $t_0$ ,  $t_{+x}$ ,  $t_{-x}$  seien die zu den Besetzungszahlen  $\frac{N}{2}$ ,  $\frac{N}{2}(1+x)$ ,  $\frac{N}{2}(1-x)$  gehörigen maximalen Wellenzahlen. Man stößt dann genau auf obige Formel, wobei  $\bar{A}$  diesmal bestimmt ist durch:

$$\bar{A} = \frac{\int_0^{t+x} \int_0^{t-x} A_{pq} d\varphi_p d\varphi_q + \int_0^{t-x} \int_0^{t+x} A_{pq} d\varphi_p d\varphi_q}{\int_0^t \int_0^t A_{pq} d\varphi_p d\varphi_q}$$

1) Wir haben eingeföhrt:  $a = 1 + (k^2 \cdot \frac{4\pi}{3} - \gamma_0) \cdot \frac{2}{N}$ , eine Größe, welche nur sehr wenig von 1 verschieden sein wird. Die folgende Entwicklung gilt deshalb für  $x \ll a$ , oder  $x \ll 1$ .

2) Durch eine ähnliche Mittelung denke man sich föhrgens die Größe  $A_0$  in (1, 1a usw.) bestimmt.

Damit haben wir in der gewünschten Näherung gezeigt, daß tatsächlich:

$$\left. \begin{aligned} E_{4s}(x) - E_{4s}(0) &= \gamma x^2 \\ \text{mit: } \gamma &= \frac{4\pi e^2}{9} \left( \frac{3N}{4\pi n_0} \right)^{1/2} a^{-1/2} - \frac{1}{2} N^2 A_0 \end{aligned} \right\} (8)$$

Hier können wir eine gewisse Kontrolle unserer bisherigen Rechnungen einfügen. Wenn nämlich unsere bisherigen Überlegungen vernünftig sein sollen, so müßte das durch (3) bestimmte optimale  $x$  unabhängig von  $N$  sein, also sollte  $\gamma \propto N$  gehen. Man kann sich leicht überlegen, daß obiges  $\gamma$  tatsächlich zumindest in erster Näherung zu  $N$  proportional ist. Zunächst ist  $A$  in erster Näherung proportional zu  $1/N$ :  $\bar{A} = \frac{1}{N} A_0$ , dann ist bekanntlich die Energiedichte  $D$  im  $t$ -Raum proportional zu  $N$ :  $D = N \cdot D_0$ , so daß wir schreiben können:

$$\gamma = N \gamma_0; \gamma_0 = \frac{4\pi e^2 D_0}{9} \left( \frac{3}{4\pi n_0} \right)^{1/2} a^{-1/2} - \frac{1}{2} A_0$$

Wir haben uns noch zu vergewissern, ob tatsächlich (3) ein  $x \ll 1$  liefert, ob also unsere obige Vernachlässigung gerechtfertigt ist oder nicht. Dazu haben wir uns über die Größenordnung von  $N A_0 = J_0$  und  $\gamma_0$  zu informieren.  $\gamma_0$  können wir exakt berechnen im Falle völlig freier Elektronen. Dann hat  $\gamma_0$  bekanntlich die Größenordnung einiger eV. Man geht wohl nicht fehl, wenn man diese Größenordnung auch für die 4s-Metallelektronen als gültig ansieht. Andererseits geht  $J_0$  beim „Auseinanderziehen“ des Kristalles zu isolierten Atomen über in das Austauschintegral zwischen einem 4s- und einem 3d-Elektron am isolierten Atom. Dieses läßt sich spektroskopisch bestimmen. Deshalb darf man im Metall (nach Zener<sup>2)</sup> für  $J_0$  die Größenordnung  $10^{-1}$  eV erwarten. Damit dürfte  $x$  in der Größenordnung  $10^{-1} \dots 10^{-2}$  liegen, also unser Vorgehen gerechtfertigt sein.

#### IV. Folgerungen

Stellen wir die bisherigen Ergebnisse zusammen: Für ein System von  $N$  (unendlich schweren) Atomrümpfen,  $N$  Valenzelektronen (3d-Elektronen) in Heitler-London- und  $N$  Valenzelektronen (4s-Elektronen) in Hund-Mulliken-Funktionen erhält man für die beiden uns besonders interessierenden, weil im ferromagnetischen Falle tiefsten Termgruppen des Gesamtsystems die Energien:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= E_0 \\ \text{und } E_2 &= E_0 + \epsilon_{\mathcal{R}} = E_0 + \frac{J_0^2}{4\gamma_0} + 2A \left( \frac{Z}{2} - t(\mathcal{R}) \right) \end{aligned} \right\} (9)$$

Die zu  $E_1$  gehörige Eigenfunktion besagt, daß alle 3d-Elektronen (+) Spin aufweisen, die 4s-Elektronen aber die tiefsten Partien ihres Bandes so besetzen, daß  $\frac{N}{2} \left( 1 + \frac{1}{4\gamma_0} \right)$  von ihnen (+) Spin,  $\frac{N}{2} \left( 1 - \frac{1}{4\gamma_0} \right)$  (-) Spin tragen. Zu  $E_2$  gehört die gleiche Verteilung der 4s-Elektronen, die 3d-Elektronen aber formieren in bekannter Weise eine Spinwelle der Wellenzahl  $\mathcal{R}$ . Die in (9) auftretenden Größen wurden schon früher erklärt. Es sei nochmals daran erinnert, daß das Ergebnis (9) unter Benutzung von (8) hergeleitet wurde, unter Vernachlässigung der Austauschintegrale zwischen entfernteren als nächstbenachbarten 3d-Elektronen.

Die bisher skizzierte Theorie leidet, wie man sieht, noch an einer ganzen Reihe von Unzulänglichkeiten, deren Beseitigung Gegenstand weiterer Untersuchung sein muß. Der Verfasser wird demnächst an anderer Stelle unter anderem zeigen, wie das Ergebnis (9) in dem Falle zu modifizieren ist, in welchem man nicht nur die 4s-Elektronen des Ferromagnetikums, sondern auch die 3d-Elektronen durch Hund-Mulliken-Funktionen approximiert. Man könnte ja vermuten, daß die in (9) enthaltene Spinwellenenergie wesentlich durch die Wahl der Eigenfunktion nullter Näherung bestimmt ist, daß sie bei Übergang zu Hund-Mulliken-Funktionen für alle Valenzelektronen des Metalles einen ganz anderen Charakter erhält. Es wird sich zeigen, daß diese Befürchtung nicht zu Recht besteht, doch wollen wir vorläufig das Ergebnis (9) nur qualitativ, nicht quantitativ zu weiteren Folgerungen benutzen.

Zum Vergleich mit dem Experiment muß man natürlich in erster Linie die spontane Magnetisierung  $M(T)$  in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  weit unterhalb des Curie-Punktes heranziehen. Die exakte Bestimmung von  $M(T)$  ist mittels (9) für tiefe Temperaturen natürlich möglich, soll jedoch aufgeschoben werden, bis (9) besser begründet ist. Es läßt sich aber auch qualitativ schon einiges über das aus (9) folgende  $M(T)$  sagen. Wir beachten dazu zuerst, daß die in (9) auftretende Größe  $\frac{I_0}{4\gamma} = I_0 > 0$  ist, denn  $\gamma_0$  muß nach allen Erfahrungen (bei den nicht-ferromagnetischen Alkalimetallen z. B.) für s-Elektronen stets  $> 0$  sein. Die Größe  $(\frac{Z}{2} - f(\mathfrak{K}))$  ist zumindest bei den in Betracht gezogenen Gittertypen stets  $\geq 0$ , also entscheiden Vorzeichen von  $A$  und Größe von  $A$  und  $I_0$  die relative Lage der Termgruppen  $E_1$  und  $E_2$ .

Diese relative Lage aber ist unser Kriterium für Existenz oder Nichtexistenz von Ferromagnetismus; liegen alle in  $E_2$  enthaltenen Terme höher als  $E_1$ , so ist der ferromagnetische Zustand der energetisch günstigste; falls aber auch nur einige Terme aus  $E_2$  tiefer als  $E_1$  liegen, wird der Ferromagnetismus energetisch ungünstig, also nicht verwirklicht sein. Außerdem werden wir aus der relativen Lage von  $E_2$  und  $E_1$  etwas über den Verlauf von  $M(T)$  erfahren können, wie sich sogleich zeigen wird. Zeichnen wir zunächst die in (9) enthaltenen verschiedenen Fälle auf:

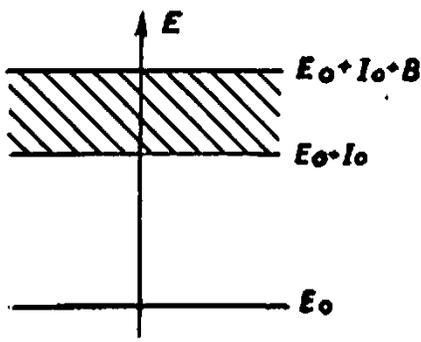


Fig. 1  
 $A < 0$  (Fall a))

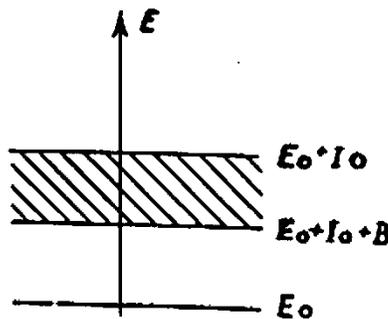


Fig. 2  
 $A < 0, I_0 > B$  (Fall b))

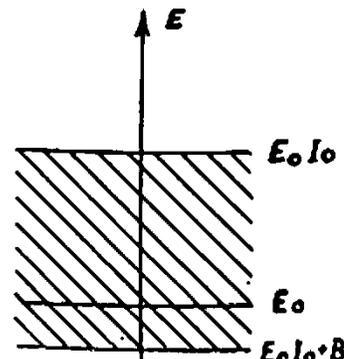


Fig. 3  
 $A < 0, I_0 < B$  (Fall c))

In diesen Skizzen ist der schraffierte Bereich praktisch kontinuierlich mit Termen aus  $E_2$  besetzt, welche sich nur durch die Wellenzahl  $\mathfrak{K}$  der Spinwelle unterscheiden. Wir wollen diesen Bereich „Spinwellenband“ nennen.  $B$ , die Breite dieses Bandes ist bestimmt durch:  $B = 2A (\frac{Z}{2} - f(\mathfrak{K}_{min}))$ ; unter  $\mathfrak{K}_{min}$  ist die Wellenzahl zu verstehen, für welche  $f(\mathfrak{K})$  das absolute Minimum erreicht.  $B$  ist also bis auf einen für die verschiedenen Gittertypen verschiedenen Faktor zu  $A$  proportional, wechselt insbesondere mit  $A$  das Vorzeichen. Man sieht sofort, daß c) nicht zu Ferromagnetismus führen kann; a) und b) können dies aber sehr wohl. Also: Auch bei  $A < 0$  ist Ferromagnetismus möglich, wenn nur  $I_0$  genügend groß ist.

Der Fall a) führt für  $I_0 \rightarrow 0$  zurück zur alten Bloch'schen Spinwellentheorie<sup>2)</sup>, in welcher zwischen Spinwellenband und Grundzustand keine Lücke klafft wie bei  $I_0 \neq 0$  i. a. Diese Lücke zwischen  $E_1$  und  $E_2$  sollte sich in  $M(T)$  so äußern, daß  $M(T)$  nicht mehr mit einem Potenzgesetz ( $\propto T^{\frac{1}{2}}$ ) in die Sättigung bei  $T \rightarrow 0$  einmündet, sondern mit einem Exponentialgesetz: Jetzt ist nämlich eine endliche thermische Energie  $kT = I_0$  nötig, um die erste Spinwelle anzuregen! Für höhere Temperaturen sollte dann aus dem Exponentialgesetz wieder ein Potenzgesetz werden, falls  $B \neq 0$ . Im Falle  $B = 0$  aber haben wir das Termssystem der alten Heisenberg'schen Theorie erhalten, in welcher bekanntlich alle Terme mit gleichem Gesamtspin zusammenfallen. Dieses Termssystem führt bekanntlich zu einem Exponentialgesetz für  $M(T)$  über alle Temperaturbereiche (unterhalb der Curie-Temperatur natürlich).

Wir können nun dazu übergehen, diese Aussagen der Theorie zu vergleichen mit der Erfahrung und mit den Zener'schen Annahmen über die Ursachen des in Fe, Co, Ni beobachteten Ferromagnetismus. In experimenteller Hinsicht können wir uns auf die Messungen von Fallot<sup>4)</sup> stützen, welche im Bereiche von  $T = 20^\circ \text{K} \dots \dots 90^\circ \text{K}$  Gesetze bestätigt haben der Art:  $\frac{M(T)}{M(0)} = 1 - \beta(T)$ , wobei  $\beta(T) \propto T^n, n = \frac{1}{2} \dots 2$  sein muß.

Zener meint in der zitierten Arbeit, daß Fe, Co, Ni ihren Ferromagnetismus in erster Linie  $I_0$  verdanken dürften, wobei  $A$  sehr klein und schwach negativ sein sollte. Das würde also Fall b) unserer Skizze mit schmalem Spinwellenband, aber breiter

CONFIDENTIAL

Lücke zwischen  $E_1$  und  $E_2$  entsprechen und sollte zu einem Gesetz  $f(T) \cdot e^{-kT}$  für tiefe Temperaturen führen. Von einem solchen Gesetz ist experimentell nichts bemerkt, es sei denn, daß es unterhalb 20° K gelte; dies entspräche einer sehr schmalen Lücke zwischen  $E_1$  und  $E_2$ . Offenbar läßt sich eine solche schmale Lücke weder im Falle a) noch im Falle b) mit den heute vorliegenden experimentellen Resultaten nachweisen, aber ihre Existenz oder Nichtexistenz können wir also ohne neue Experimente oder ohne Berechnung der Austauschintegrale usw. vorläufig nichts sagen. Wir sind so zu dem Resultat gelangt, daß die experimentellen  $M(T)$ -Gesetze mit den theoretischen im Falle a) und b) bei genügend enger Lücke und genügend großem  $A$  im Einklang sein durften; Quantitatives über die Größe der zugelassenen Lücke können wir natürlich ohne exakte Berechnung von  $M(T)$  nicht sagen.

Auch ist es nicht möglich, mit Hilfe der bisherigen qualitativen Überlegungen die Fälle a) und b) voneinander zu unterscheiden und etwa auf dieser Stufe der Theorie festzustellen, welcher von beiden Fällen in der Natur verwirklicht ist.

Hierzu erhält man eine gewisse Möglichkeit erst durch eine quantitative Berechnung von  $M(T)$  auf Grund von (9). Wir wollen hier nur das Ergebnis einer solchen Rechnung mitteilen: Es wird sich zeigen, daß die Strukturen (Termmannigfaltigkeiten) der beiden Ränder des Spinwellenbandes im kubisch-flächenzentrierten Gitter (Ni!) verschieden beschaffen sind, eine Unterschiedlichkeit, welche sich auch in  $M(T)$  äußert und ein Argument gegen den Fall b) liefert. Es sollte nämlich in dem bewußten Fall bei enger Lücke zwischen  $E_1$  und  $E_2$  kein  $T^3$ -Gesetz, sondern ein  $T$ -Gesetz gültig sein, was den Experimenten widerspricht. Da sich dieses Argument aber auf eine solche Feinheit der Theorie wie die Termdichte innerhalb des Spinwellenbandes stützt, möchte der Verfasser es nicht für allzu beweiskräftig halten; es könnte ja diese Feinheit leicht durch das recht spezielle, identifizierte Modell des Ferromagnetismus bedingt sein, welches wir unseren Rechnungen zugrunde gelegt haben. — Nimmt man dies Argument trotzdem an, so ist die erwähnte Zenersehe Annahme mit der Theorie und Beobachtung bei Ni nicht in Einklang zu bringen; man wäre dann natürlich geneigt, trotz des Fehlens eines entsprechenden Argumentes für Fe und Co, diesen Stoffen ebenfalls ein  $A > 0$  zuzuschreiben. Andernfalls müßten diesen Stoffen ja nicht nur Austauschintegrale  $A < 0$ , sondern auch  $I_0$  von ganz anderer Größenordnung als in Ni zuzuschreiben sein, was dem Verfasser sehr unwahrscheinlich erscheint.

All diese qualitativen Überlegungen bedürfen natürlich noch einer quantitativen Untermauerung,

um voll beweiskräftig zu werden. Vor allem müssen wir uns noch, wie bereits mehrfach angedeutet, über den Einfluß der speziellen Eigenfunktionen nullter Näherung auf (9) informieren. Der Verfasser möchte jedoch betonen, daß man seiner Meinung nach die Theorie der 1s-, 3d- und 3d-Kopplung im Ferromagnetikum nicht nur quantitativ weiter ausbauen sollte, um bessere Argumente für oder gegen die Zenersehe Annahme betreffs der Ursache des Ferromagnetismus in Fe, Co, Ni herzuleiten, sondern vor allem, um die genaueren Folgen der verschiedenen Mischungsverhältnisse der alten und neuen Ursache von Ferromagnetismus zu studieren. Müssen wir doch damit rechnen, daß gewisse Ferromagnetika Eigenschaften zeigen können, welche mit der alten Ursache allein nicht verständlich sind. Tatsächlich gibt es ja einige derartige Erscheinungen, welche von der bisherigen Quantentheorie des Ferromagnetismus nicht befriedigend gedeutet werden. Verfasser hegt die Hoffnung, durch Hinzunahme eines mehr oder weniger schwachen Beitrages des neuen Kopplungstypes einige der noch bestehenden Differenzen zwischen Theorie und Experiment beseitigen zu können. — Solche und weitere Untersuchungen sollen jedoch einer weiteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

V. Zusammenfassung

Die in einer vorangegangenen Arbeit<sup>1)</sup> des Verfassers publizierten Ansätze zu einer verallgemeinerten Quantentheorie des Ferromagnetismus werden auf den mehrdimensionalen Kristall ausgedehnt. Die Natürlichkeit einer unsymmetrischen Verteilung der Leitfähigkeitslektronen auf die beiden Spinrichtungen wird nachgewiesen. Aus dem gewonnenen Energiespektrum lassen sich qualitative Folgerungen über  $M(T)$  bei tiefen Temperaturen ziehen. Diese Überlegungen geben beim Vergleich mit der Erfahrung bei Fe, Co, Ni Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wenn man entweder  $A > 0$  und  $I_0$  klein gegen  $A$  annimmt oder  $A < 0$  und  $I_0$  so groß, daß das Spinwellenband gerade dicht oberhalb des Grundzustandes zu liegen kommt. Ein allerdings nicht ganz überzeugendes Argument läßt sich für die erste der beiden Möglichkeiten anführen.

Literaturverzeichnis

- 1) Heber, G., Wiss. Zschr. der Univ. Jena, Math.-Nat.-Reihe, Jg. 1, 1952, 79.
- 2) Zener, C., Phys. Rev. 81, 1951, 410; 82, 403; 83, 298. Vgl. auch Isenberg, I., Phys. Rev. 83, 1951, 637.
- 3) Bloch, E., Zschr. f. Physik 61, 1930, 206.
- 4) Fallot, M., Annales de Physique 6, 1936, 305.
- 5) Heisenberg, W., Zschr. f. Physik 49, 1928, 619.

(Eingegangen: 23.5.52)

Aus dem Forschungsinstitut für magnetische Werkstoffe

## Fremdkörpereinschlüsse im ferromagnetischen Material

Von  
A. MAGER

Die leichte Ummagnetisierbarkeit eines weichen ferromagnetischen Materials beruht im wesentlichen darauf, daß das Ferromagnetikum in gewissen kleinen Bezirken den Weißschen Bezirken bereits einheitlich magnetisiert ist. Die Ummagnetisierung erfolgt dabei zur Hauptsache durch Wandverschiebungen; d. h. unter dem Einfluß eines äußeren Feldes vergrößern sich günstig zu diesem Felde gelegene Magnetisierungsgebiete auf Kosten derjenigen Gebiete, die in ungünstigerer Richtung magnetisiert sind.

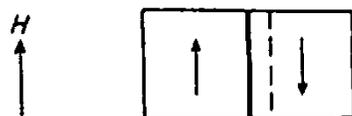


Bild 1

Blochwand zwischen zwei Weißschen Bezirken. Unter der Wirkung des äußeren Feldes  $H$  Verschiebung der Wand (gestrichelt). Die Magnetisierungsrichtungen sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Diese Wandverschiebungen der sogenannten Blochwände<sup>1)</sup> könnten in völlig störungsfreiem Material theoretisch schon bei der geringsten Feldstärke ablaufen.

In unseren Werkstoffen jedoch finden wir immer endliche Größen für diesen Wert. Wir definieren als Grenzfeldstärke  $H_g$  denjenigen Wert, der mindestens für das Vorwärtstreiben einer Wand erforderlich ist. Die Koerzitivkraft ist im allgemeinen von diesem Wert nicht stark verschieden. Es sei denn, daß die Gebiete mit günstiger Magnetisierungsrichtung erst völlig neu geschaffen werden müssen. Es treten dann noch die Keimbildungsschwierigkeiten hinzu. Im polykristallinen Material ist das sicher nicht der Fall.

Wir halten also fest: Eine Theorie der Grenzfeldstärke  $H_g$  ist im wesentlichen auch eine Theorie der Koerzitivkraft. (Die Beträge der Koerzitivkraft umfassen nach dem heutigen Stand einen Bereich von  $1:5 \cdot 10^4$ .)

Auf die große technische Bedeutung einer solchen Theorie braucht wohl hier nicht näher hingewiesen werden, vor allem da durch die Koerzitivkraft zugleich die Hystereseverluste in ihrer Größenordnung gegeben sind.

Wir haben also die Frage zu lösen: Wodurch werden die Blochwände in ihrer freien Beweglichkeit gehindert, so daß sie sich im Material nicht mehr ohne Energieaufwand verschieben lassen?

Es sind im allgemeinen zwei Einflüsse, die wir für die Koerzitivkraft verantwortlich machen müssen: Der Einfluß der inneren Spannungen einerseits und der Einfluß von Fremdkörpereinschlüssen andererseits.

Zunächst wurden die Hystereseeigenschaften der technischen Materialien fast ausnahmslos auf die Wirkung der inneren mechanischen Spannungen zurückgeführt<sup>2), 3), 4)</sup>. Es gelang auch, wesentliche Züge richtig zu deuten. Langsam erkannte man aber immer deutlicher, daß Fremdkörper-

einschlüsse eine entscheidende Rolle spielen können. (Besonders bei dem Fall geringer innerer Spannungen; die Spannungen lassen sich weitgehend durch Glühbehandlung vermindern.) In mehreren Arbeiten in den Jahren 1942-1943 führte M. Kersten<sup>5)</sup> eine Theorie von  $H_g$  auf Grund der Fremdkörpereinschlüsse durch.

Es soll hier in ganz groben Zügen der Grundgedanke dieser Theorie aufgezeigt werden. Ausgangspunkt ist die Tatsache, daß den Blochwänden ein Energieinhalt entspricht, genau wie einer Seifenblasenhaut. Die zu einer Ummagnetisierungswand nötige Energie wird also umso kleiner, je kleiner ihre Oberfläche ist. Wenn in den Verlauf der Wand nichtmagnetische Fremdkörper eingelagert sind, so wird entsprechend der Oberflächenverminderung Energie eingespart. Eine Ummagnetisierungswand wird daher bestrebt sein, sich an möglichst viele solcher Fremdkörper anzuhängen.

Soll nun die Wand aus dem Bereich der Einlagerungen verschoben werden, so muß genau wie bei einer Seifenblasenlamelle ein gewisser Druck auf die Wand ausgeübt werden. Erst dann kann sich die Wand von den Hindernissen ablösen; es muß ja die vorher eingesparte Oberflächenenergie jetzt neu aufgebracht werden. Dem Druck auf die Seifenblasenlamelle entspricht hier die Feldstärke  $H$ . Es ist also ein gewisser Mindestwert der Feldstärke erforderlich, um die Wand über die Hindernisse hinwegzutreiben. Das Modell ergibt direkt die Grenzfeldstärke  $H_g$ .

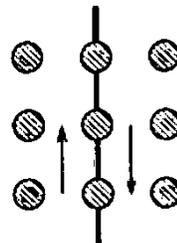


Bild 2

Kerstens Modell für die Koerzitivkraft. Eine Blochwand, die an Fremdkörpern  $f$  hängt (hier z. B. kugelförmige Einschlüsse).

Die Kerstensehe Fremdkörpertheorie liefert damit einen Zusammenhang zwischen Verteilung der Fremdkörper (charakterisiert durch: Größe, Zahl und Form der Teilchen) und der Koerzitivkraft.

Der Vergleich von Experiment und Theorie sichert auf jeden Fall die prinzipielle Abhängigkeit der Koerzitivkräfte von den angegebenen Faktoren. Auch die Größen der gemessenen Werte werden durchaus richtig wiedergegeben.

Die Arbeiten von Louis Néel<sup>6), 7)</sup> haben jedoch gezeigt, daß noch wesentliche Schwierigkeiten bei den bisherigen Überlegungen zu überwinden sind. Man hatte bisher immer den Einfluß der inneren Streufelder vernachlässigt. Es soll versucht werden, diese Schwierigkeiten rasch aufzuzeigen.

CONTROL U.S. OFFICIALS ONLY

Wir nehmen ein Gebiet homogener Magnetisierung an; darin sei ein nichtmagnetischer Würfel eingebettet. Dort, wo die Magnetisierung senkrecht auf die Würfelflächen auftrifft, treten scheinbare magnetische Ladungen auf. Die Flächenladung der Ladung ist durch den Betrag der Magnetisierung gegeben.

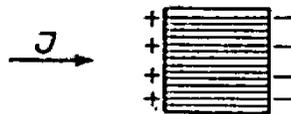


Bild 3

Magn. Oberflächenladungen (+, -) an einem Fremdkörper in einer Umgebung mit der homogenen Magnetisierung I.

Man kann nun in ganz groben Zügen die Feldenergie des zugehörigen magnetischen Streufeldes abschätzen, wenn man die Anordnung wie einen Plattenkondensator mit homogener Feldverteilung behandelt. Wie verändert sich nun diese Streufeldenergie, wenn eine Wand an dem Einschluss hängt?

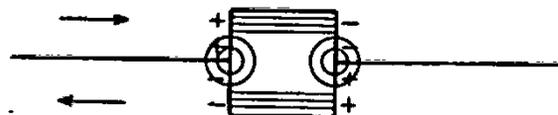


Bild 4

Ladungsverteilung an einem Fremdkörper, an dem eine Blockwand hängt.

Die dünnen Linien geben die schematischen Streufeldlinien an, die zu einer groben Abschätzung der Energiedifferenz der beiden Anordnungen (Bild 3 und 4) dienen können.

Im unteren Teil der Figur hat sich jetzt das Vorzeichen der Oberflächenladung gerade umgekehrt. Zur Abschätzung der zugehörigen Feldenergie schematisieren wir die Feldverteilung wie angedeutet (durch Gerade und Kreisbogen jeweils gleicher Dichte). In einer elementaren Rechnung ergibt sich so, daß die Feldenergie etwa bis auf den halben Teil abgesunken ist. (Néel zeigt das in einer strengen Rechnung am Fall eines kugelförmigen Einschlusses?).

Wir haben einen Zustand tiefster Energie, wenn die Wand gerade mitten durch den Fremdkörpereinschluss hindurchgeht. Die Wand wird also durch den Einfluß der Streufeldenergie festgehalten!

Wir müssen nun die Frage stellen: Welcher Einfluß überwiegt: die Wandenergie oder die Streufeldenergie?

Es soll ein Beispiel betrachtet werden, wie es sicher in unseren technischen Werkstoffen vorkommt: Ein Teilchen von 1-1000 nm als Einlagerung in Eisen (Wandenergie für Fe ca. 1-2 erg/cm<sup>2</sup>). Bei Durchführung der Rechnung erhält man für die Änderung der Streufeldenergie einen mehr als zwei Zehnerpotenzen größeren Wert als aus der Änderung der Wandenergie! Führt man die Fremdkörpertheorie formal unter der Berücksichtigung dieser Streufelder durch, so würden sich weit mehr als hundertmal so große Werte für die Koerzitivkräfte ergeben. Das steht aber im krassen Widerspruch zur Erfahrung!

Aus diesem Widerspruch findet Néel die Lösung. Er läßt zunächst die bisher stillschweigend gemachte Hypothese fallen, wonach die Magnetisierung ungestört bis an den Fremdkörper heran homogen ausgerichtet wäre.

Man muß im Gegenteil dazu annehmen, daß sich solche Konfigurationen ausbilden, die gerade im wesentlichen die Streufeldenergie zu einem Minimum machen.

Die einfachsten Verhältnisse ergeben sich für eine solche Anordnung, wenn an dem Einschluss gerade eine Blockwand hängt (180°-Wand). Durch zwei einfache angesetzte Zwickel läßt sich hierbei eine Anordnung angeben, die überhaupt kein Streufeld ergibt



Bild 5

Vermeidung der Streufelder durch angesetzte dreieckige Zwickel bei Fremdkörper mit anhängender Blockwand. (Pfeile geben die Magnetisierungsrichtungen an.)

Es ist lediglich der geringe Aufwand für die Oberflächenenergien der zusätzlichen kleinen Blockwände erforderlich. (Der Fremdkörper sei noch groß gegen die Blockwanddicke.)

Für den Fall, daß keine Ummagnetisierungswand an dem Fremdkörper haftet, hat Néel das Auftreten von sogenannten „Zipfelmützen“ theoretisch vorausgesagt?



Bild 6

Verringerung der Streufeldenergie durch Zipfelmützen nach Néel, wenn keine Ummagnetisierungswand am Fremdkörper hängt.

Die Begrenzungen der Zipfelmützen sind nicht mehr ladungsfrei. Durch die geringe Schräglage der Wände treten dort — allerdings weit verteilt — Oberflächenladungen auf. Je länger die Zipfel sind, desto geringer wird die Dichte dieser Ladungen; bei großer Länge also auch geringe Streufeldenergie. Machen wir die Zipfel jedoch zu lang, so wird der Aufwand an Oberflächenenergie für die nötigen Blockwände immer größer. Bei einer bestimmten Länge der Zipfelmützen haben wir also den geringsten Energieaufwand. (In unserem Beispiel ist das Dimensionsverhältnis Länge durch Dicke der gesamten Zipfelmützenstruktur — etwa 30.)

Die von Néel theoretisch begründeten Zipfelmützen wurden dann auch experimentell in den Laboratorien der Bell-Teleph. beobachtet<sup>2)</sup>. Die sehr schönen Aufnahmen wurden mit der inzwischen verfeinerten Methode der Bitter-schen Streifen erhalten.

Aus den neuen Erkenntnissen von Néel ergeben sich eine Reihe von neuen Problemstellungen.

Da Néel zunächst nur Einschlüsse von würfelförmiger Gestalt untersucht hat, wurde die Frage aufgeworfen, wie entsprechende Konfigurationen aussehen könnten, z. B. bei kugelförmigen Einschlüssen. Es lassen sich auch hier entsprechende Anordnungen angeben, wenn man annimmt, daß in unmittelbarer Nähe der Kugeloberfläche die Magnetisierung die Kugel mit kreiszylindrischer Symmetrie umgibt. Es ergeben sich dann parabolformige Abgrenzungen der Weißschen Bezirke voneinander (in den dargestellten Schnitten). Es lassen sich alle Anordnungen auch mit kugelförmigen Einschlüssen durchführen. Bild 7 und 8 zeigen die den vorhergehenden Beispielen entsprechenden Anordnungen.



Bild 7

Streufeldfreie Anordnung bei kugelförmigem Einschluss mit anhängender Blockwand. Entsprechende Anordnung wie Bild 5, in den Zwickeln jedoch kreiszylindrische Magnetisierung, die Begrenzungslinien der Zwickel sind hier Parabeln (das gilt auch für alle > halbe parallel zum geraden Anteil)

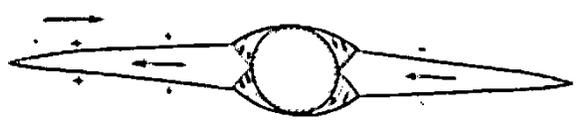


Bild 8

Kugelförmiger Einschluss mit Zipfelmutzen (entsprechend Bild 7). Für die Zweckel gilt das gleiche wie vor.

Nach diesen Ergebnissen kann man annehmen, daß sich im allgemeinen, auch bei anders geformten Einschlüssen, die Zipfelmutzenstrukturen ausbilden werden.

Als nächste Aufgabe ergibt sich nun das Problem, den Durchgang der Wand in allen Einzelheiten zu untersuchen, um daraus die Größe und Ausdehnung der Energieschwellen zu berechnen. Damit wäre dann die Aufgabe, die Fremdkörpertheorie unter der Berücksichtigung der Néelschen Untersuchungen über die Streufeldenergie neu zu fundieren, im wesentlichen ihrer Lösung zugeführt.

Die neuesten Ergebnisse der Beobachtung der Verschiebung von Blochwänden mit der Methode der Bitterschen Streifen zeigen, wie solche Wanddurchgänge vor sich gehen<sup>12)</sup>.

Einfache Berechnungen auf der Grundlage der daraus entnommenen Modelle für diese Wandverschiebungen wurden von Kondorski<sup>11)</sup> durchgeführt, eine Abschätzung bereits von Williams und Shockley<sup>10)</sup>. Die bisherigen Berechnungen berücksichtigen jedoch die Statistik der Verteilung der Fremdkörper nicht.

Der Einfluß einer statistischen Verteilung wurde erstmalig ausführlich in einer Arbeit von Louis Néel diskutiert<sup>8)</sup>, auf die besonderen Verhältnisse der Teilchen mit anhängender Blochwandstruktur wurde dabei nicht eingegangen.

Für den Fall der einachsigen Symmetrie wie er z. B. beim Kobalt oder auch bei einem Material, das stärkeren mechanischen Spannungen ausgesetzt ist, vorliegt ist das genaue Verhalten beim Durchgang einer Blochwand noch nicht genügend geklärt. Man kann jedoch annehmen, daß in diesem Falle die Größenordnung der hemmenden Kräfte um den Faktor k des Dimensionsverhältnisses der Zipfelmutzen erhöht wird.

Sorgfältige experimentelle Untersuchungen über den Wanddurchgang bei Anwesenheit definierter Hindernisse werden hier noch die nötige Klärung für ein genaues Verständnis der Koerzitivkraft schaffen müssen.

Literatur

1. F. Bloch, ZS. f. Phys. 1932, S. 329.
2. R. Becker, ZS. f. Phys. 62, 1930, S. 253.
3. Becker-Düring, „Ferromagnetismus“ (ausführl. Darst.) Springer 1939.
4. E. Kondorski, Sowj. Phys., Bd. 11, 1937, S. 597.
5. M. Kersten, aus „Probleme der techn. Magnetisierungskurve“ (Vorträge in Göttingen), Spring 1938.
6. M. Kersten, „Grundlagen einer Theorie der ferromagnetischen Hysterese und der Koerzitivkraft“ (zusammenfass. Darstellung), Hitz 1943—1944.
7. L. Néel, Cahiers de Physique 25, 1944 b. 21—44.
8. L. Néel, Ann. Univ. Grenoble 22, 1946, 299—313.
9. H. J. Williams, Phys. Rev. 71, 1947, S. 646.
10. H. J. Williams and W. Shockley, Phys. Rev. 1949, S. 178.
11. E. Kondorski, Sowj. Phys. 1950.

Referate

Hoffmann, H. und Streuer, W. (Pharmakologisches Institut und Universitätsklinik, Abteilung für zahnärztliche Chirurgie und konservierende Zahnheilkunde).

Über die lokalanästhetische Wirkung des 4-Amino-2-Chlor-Benzoesäure-diäthylaminoäthanolesters

Es wurde die pharmakologische Wirkung des 4-Amino-2-Chlor-Benzoesäure-diäthylaminoäthanolesters studiert. Es handelt sich bei dieser Verbindung um ein chloresubstituiertes Derivat, des seit Jahrzehnten bekannten „Novocains“. Die Verbindung ist deshalb von besonderem Interesse, weil sie im Bereich des Leunawerkes leicht, billig und auf eigener Rohstoffbasis hergestellt werden kann. Die pharmakologische Untersuchung ergab, daß im Vergleich zu Novocain die neue Substanz etwas weniger toxisch ist, währenddem die lokalanästhetische Wirkungskomponente die des Novocains etwas übertrifft. Die übrigen pharmakologisch nachweisbaren Eigenschaften der Verbindungen gleichen weitgehend denen, wie wir sie nach der Zufuhr von Novocain auftreten sehen. Die Verbindung zeigt ausgezeichnete Gewebsfreundlichkeit. Nachdem Selbstversuche die Unschädlichkeit auch am Menschen erwiesen hatte, wurde das Lokalanästhetikum klinisch geprüft. Es zeigte sich, daß nach Verwendung des neuen Medikaments als Lokal- oder Leitungsnästhetikum eine ausgezeichnete Schmerzfreiheit hervorgerufen wurde. Die Tiefenwirkung scheint nach den bisher vorliegenden klinischen Befunden sogar besser zu sein, als die des Novocains. Das Anästhesiemittel wurde gut vertragen und es wurden in keinem Fall unerwünschte Gewebsreaktionen beobachtet. In gleicher Weise konnten bisher auch keine anderen ungünstigen Nebenwirkungen beobachtet werden, so daß bereits jetzt gesagt werden kann, daß hier ein Lokalanästheti-

kum vorliegt, dem Bedeutung in der Zukunft zukommen dürfte. Autorreferat.

Aus dem Pharmakologischen Institut der Friedrich-Schiller-Universität, Direktor: Prof. Dr. med. habil. H. Hofmann (Autorreferat von K.-H. Boltze, H. Wajahn, K.-H. Boltze, Pharm. Z., Halle 87, 321)

Synthese von 4-Alkylcrotonlactonen

Als gemeinsames Charakteristikum besitzen die Antibiotica Patulin, Penicillinsäure und Parasorbinsäure einen ungesättigten Lactonring. Die natürlich vorkommende, rechtsdrehende Parasorbinsäure ist identisch mit dem optisch inaktiven Hexen-2-olid (5,1). Die entsprechende Fünfringverbindung, das Hexen-2-olid (4,1) wird über die Dibromverbindung der Dihydrosorbinsäure unter HBr-Abspaltung in schlechter Ausbeute erhalten. Für diese Verbindungen wurde eine neue Synthese gefunden, und zwar durch katalytische Hydrierung von 2,3-Dibrom-4-alkylcrotonlactonen.

Dibrommaleinaldehydsäure reagiert an der Aldehydcarbonylgruppe mit Grignard-Reagens. Nach Spaltung der Additionsverbindung bilden sich dibromierte Crotonlactone mit Ausbeuten von 50—60%. Bei Anwendung von i-Butylbromid entsteht nicht das entsprechende Lacton, sondern durch Tautomerisation der Dibrommaleinaldehydsäure 2,3-Dibrom-4-hydroxycrotonlacton. Damit ist die in der Literatur vielfach diskutierte Ringform der Dibrommaleinaldehydsäure dargestellt worden.

Die Enthromierung der Lactone erfolgt durch katalytische Hydrierung mittels Palladium. Diese verläuft in drei Phasen mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Äthylendoppelbindung wird dabei zuletzt aufgerichtet.

CONFIDENTIAL U.S. OFFICIALS ONLY

East Germany	
--------------	--

Photostatic copies of three articles (1,2,3) from two issues of the periodical 50X1-HUM Wissenschaftliche Zeitschrift der Friedrich-Schiller-Universitaet Jena/Thueringen, 1951/1952, Mathematics Natural-Science Series:

1. "Quantum theory of ferromagnetism," by G. Heber of Theoretical Physical Institute (director: Prof Dr. Buchwald), in issue No 1, pp 79-84.
2. "Inclusions of foreign bodies in ferromagnetic materials," by A. Mager of Research Institute for Magnetic Materials, in issue No 1, pp 85-87.
3. "Quantum theory of ferromagnetism," (A Continuation), by G. Heber (see 1), in issue No 3, pp 95-99.

Article 1, a highly theoretical mathematical discussion including that of approximation methods and application to the calculation for the case of two conduction electrons, represents the first step in an attempt to formulate the quantum theory of ferromagnetism in the Heitler-London manner of treatment hitherto satisfactory. It shows what influence the exchange action of 3d electrons with 3d neighbor and 4s conduction electrons has on the important terms for ferromagnetism in the case of low temperatures when an asymmetrical distribution of conduction electrons in both spin positions is taken into consideration. If the mutual exchange action of the 4s conduction electrons are disregarded, a modification results in Bloch's formula for the energy of spin waves which cannot be disregarded as negligible without further study.

Article 2 discusses in a theoretical nonmathematical manner the Bloch partition, Weiss domains, Kersten's model of the coercive force, charge distribution and magnetic surface charges of a foreign body on the partition, behavior of the stray field around a lobe cap (according to Louis Neel). It is stated that careful experimental studies on the transition through partitions in the presence of certain obstacles are still necessary for a clear understanding of the coercive force.

Article 3, the continuation of article 1, applies the extensions of the generalized quantum theory of ferromagnetism which appeared in the author's previous work (G. Heber, Wiss. Zschr. der Univ. Jena, Math.-Nat. Reihe, Jg 1, 1952, 79), namely article 1, to the case of the multi-dimensional crystal, and demonstrates the naturalness of an asymmetric distribution of the conduction electrons in both spin directions.

50X1-HUM